

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XI del Socio G. CIAMICIAN e di F. SILBER.

In una nostra recente Nota ⁽¹⁾ intorno all'azione idrolizzante della luce abbiamo dimostrato come questo processo possa essere applicato non solo ai chetoni a catena aperta, ma anche ai chetoni ciclici ed abbiamo per ultimo messo in rilievo l'opportunità di sottoporre ad uno studio esauriente i principali composti di questo tipo.

Fra i chetoni ciclici più semplici sono da annoverarsi i *cicloesanoni*, i quali grazie all'elegante processo di riduzione scoperto da P. Sabatier si trovano ora in commercio. Noi abbiamo studiato il contegno del *ciclosanone* stesso e quello dei suoi derivati metilati, i tre *metilcicloesanoni* isomeri, ed abbiamo trovato che in tutti questi casi, più o meno facilmente, avviene l'idrolisi in modo simile a quella del mentone. Si forma sempre per apertura dell'anello un acido della serie grassa $C_nH_{2n}O_2$ ed accanto a questo un aldeide non satura $C_nH_{2n-2}O$, che ha una costituzione corrispondente a quella dell'acido.

IDROLISI DEL CICLOESANONE.

Nelle prime esperienze, di cui faremo un breve cenno più avanti, avevamo impiegato la soluzione idroalcolica del cicloesanone, ma poi, siccome

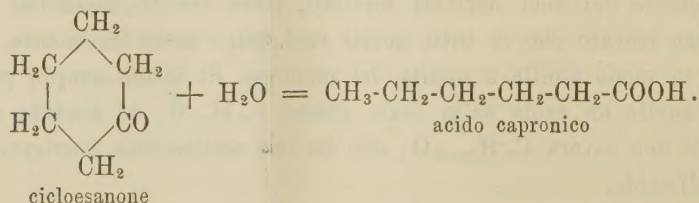
⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. 16, I, pag. 835 (1907).

questo è sufficientemente solubile anche nell'acqua, ci siamo serviti soltanto della soluzione acquosa. In questo modo si evita la formazione dell'etere capronico.

Alla luce venne esposta durante il periodo estivo autunnale una soluzione limpida e completa di 100 gr. di cicloesanone in un litro e mezzo d'acqua. Il cicloesanone era stato purificato per mezzo del composto bisolfidico e bolliva a 155° (1). Durante l'insolazione il liquido si intorbida e già dopo poco tempo cominciano a separarsi dalle gocce oleose, che in parte si vanno raccogliendo alla superficie. Aprendo i tubi, in cui ebbe luogo l'esposizione, si nota subito un odore rancido speciale assai diverso da quello del cicloesanone ed il liquido, che prima era perfettamente neutro, ha ora una assai marcata reazione acida.

Per l'ulteriore elaborazione del prodotto ci sembrò conveniente tenere distinta la parte acquosa da quella oleosa, che si separa spontaneamente durante l'insolazione. Quest'ultima porzione (40 gr.) contiene, oltre all'acido capronico, segnatamente sostanze poco volatili e resinose, dovute a processi di condensazione, che non abbiamo studiato ulteriormente. La parte acquosa venne anzitutto saturata con cloruro sodico, per spostare le materie che conteneva disciolte, ed indi estratta con etere. Tanto questo estratto etereo, che la soluzione eterea della parte oleosa suindicata, furono indi, separatamente, agitate con una soluzione acquosa di carbonato sodico per eliminare l'*acido capronico* che contenevano.

I liquidi alcalini riuniti, trattati in conveniente concentrazione con acido solforico, liberano l'acido grasso, che, estratto mediante l'etere e seccato col cloruro di calcio, passava integralmente a 204-205°. Il punto d'ebollizione dell'acido capronico è dato dagli autori a 205°. La sua identità venne confermata dall'analisi del sale argentario. Il primo prodotto dell'idrolisi del cicloesanone per mezzo della luce è dunque, come era da prevedersi, l'acido capronico. L'apertura dell'anello è univoca e non può aver luogo che secondo il seguente schema:

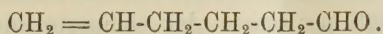


La quantità di acido capronico ottenuta fu di gr. 8,2, dai 100 gr. di cicloesanone impiegato.

(1) Il punto di ebollizione dato dagli autori è 154°,5-154°,6. Vedi Beilstein, vol. I, pag. 517.

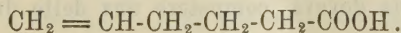
Restavano ora ad esaminarsi le altre sostanze che componevano l'olio liberatosi spontaneamente e l'altro spostato dalla soluzione acquosa col cloruro sodico. Entrambi furono liberati dall'etere, con cui erano stati ripresi per il trattamento con l'alcali, ed il primo sottoposto a distillazione frazionata. Il prodotto non ha però un punto di ebollizione costante, e noi ci siamo limitati a raccogliere le porzioni più volatili che passano fino a 200° (se ne ebbero in complesso 8,5 gr.). Il residuo è una massa vischiosa colorata in bruno e venne messa da parte.

Tanto le frazioni più volatili ora descritte, che tutto il resto del prodotto proveniente dalla soluzione acquosa (61,3 gr.), avevano un marcato odore rancido e davano la nota reazione delle aldeidi di Angeli. Per analogia con quanto avevamo trovato l'anno scorso a proposito dell'idrolisi del mentone, era da supporre però la presenza di un'aldeide esilenica della formola



L'estrazione di un tale composto da un miscuglio come quello che ci stava dinanzi, formato cioè da un grande eccesso di cicloesanone inalterato e di altri suoi prodotti di trasformazione, non era facile compito e però abbiamo creduto opportuno ricorrere alla accennata reazione di Angeli ⁽¹⁾, che permette di separare l'aldeide allo stato di composto idrossammico.

A questo scopo le due parti del prodotto, fin qui tenute distinte, furono riunite ed a 30 gr. per volta trattate con un eccesso dell'acido di Piloty: cioè 7 gr. di questo in 35 cc. d'alcool ed una soluzione di 8 gr. di potassa in 80 cc. d'alcool. La reazione si compie immediatamente; scacciando l'alcool a b. m. e riprendendo con acqua, si separa oleosa tutta la parte rimasta inalterata, che venne eliminata coll'etere. Il liquido acquoso che contiene l'acido idrossammico salificato all'alcali, dà, ed omettiamo qui gli ulteriori particolari, previa neutralizzazione con acido acetico, con acetato rameico il caratteristico precipitato verde. Da questo sale rameico si può, come ha insegnato l'Angeli ⁽²⁾, ottenere per idrolisi con acido solforico, l'acido non saturo corrispondente all'aldeide presente: nel nostro caso dunque l'*acido esilenico*



Per una circostanza fortuita e spiacevole non abbiamo potuto eseguire questa reazione con una quantità sufficiente di materia e però non ci è stato possibile di identificare quest'acido in modo conveniente; abbiamo dovuto limitarci all'analisi del suo sale argentario. Mentre ci riserbiamo di aggiun-

⁽¹⁾ Vedi anche Rimini e Velardi, Gazzetta chimica, vol. 31, II, pag. 86 e vol. 34, II, pag. 66.

⁽²⁾ *Ricerche sopra alcuni composti dell'azoto*. Memorie della R. Accademia dei Lincei, vol. 5, pag. 107 (1905).

gerè in altra prossima occasione i dati più precisi ora mancanti, possiamo fin d'ora affermare che, con molta probabilità, all'acido esilenico spetterà la struttura suindicata anche per l'analogia col corrispondente composto, che si ottiene nell'idrolisi dell'o-metilcicloesanone.

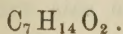
In soluzione idroalcoolica, l'idrolisi si compie nello stesso modo, anche in questo caso coll'insolazione si separa una parte oleosa, che contiene oltre all'acido capronico i prodotti meno volatili. Questi ultimi, fra cui potrebbero essere presenti anche i composti ottenuti recentemente da C. Mannich ⁽¹⁾ per condensazione del cicloesanone con acido solforico, andrebbero esaminati separatamente; per noi qui erano di secondaria importanza essendo il nostro compito quello di studiare soltanto l'idrolisi.

IDROLISI DEI METILCICLOESANONI.

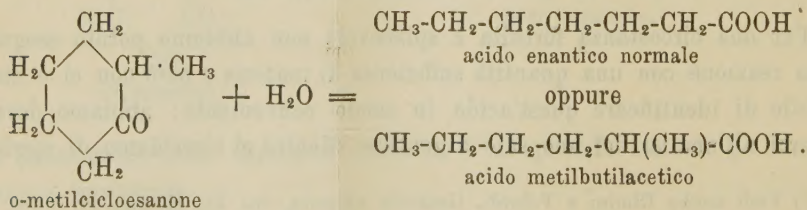
I tre metilcicloesanoni, provenienti dalla fabbrica di Poulenc Frères di Parigi, vennero purificati per mezzo del composto bisolfittico ed esposti al sole in soluzione idroalcoolica, perchè assai meno solubili nell'acqua del cicloesanone. Il trattamento fu per tutti analogo e però la descrizione potrà essere abbreviata notevolmente.

o-Metilcicloesanone. — Il prodotto impiegato aveva il punto di ebollizione 162-164° ⁽²⁾; di questo vennero esposti alla luce 180 gr. sciolti in 250 cc. d'alcool e 270 cc. d'acqua. Dopo l'insolazione il liquido apparisce diviso in due strati; l'odore è etereo e rancido nello stesso tempo e la reazione acida. L'elaborazione venne fatta su tutta la massa, senza separare la parte oleosa dall'acquosa. Dopo avere saturata quest'ultima con cloruro sodico, si estrasse il tutto con etere e si agitò subito l'estratto etereo con carbonato sodico per togliervi l'acido grasso.

La soluzione alcalina di quest'ultimo dette, per il consueto trattamento, l'acido libero: un liquido oleoso, che aveva il punto d'ebollizione a 222-224°. L'analisi del sale argentario confermò la prevista formola



In questo caso l'apertura dell'anello poteva avvenire in due modi diversi e però all'acido in parola doveva competere una delle due seguenti formole:

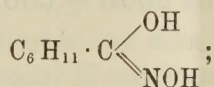


⁽¹⁾ Vedi Berichte, vol. 40, pag. 153 (1907).

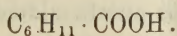
⁽²⁾ P. Sabatier e I. B. Senderens danno il punto di ebollizione a 162-163°.

La questione potè venire subito risolta, perchè il punto d'ebollizione dell'acido da noi ottenuto corrisponde a quello dell'*acido eptanico normale* o *enantico*, che bolle a 223°,5, mentre l'altro, il metilbutilacetico, bolle a 210° (¹). L'idrolisi scinde dunque la molecola dal o-metilcicloesانونe fra il carbonile e l'atomo di carbonio secondario, che porta il metile.

L'estratto etero spogliato, come ora si disse, dall'acido grasso, venne per distillazione con apparecchio deflagmatore liberato dall'etere e dall'alcool. Esso, assieme al prodotto primitivo rimasto inalterato, conteneva anche questa volta prodotti di condensazione, di cui non ci siamo occupati, ed un'aldeide non satura. Anche in questo caso la separazione di quest'ultima doveva apparire assai difficile e però abbiamo creduto opportuno ricorrere alla reazione di Angeli. Il procedimento fu perfettamente analogo a quello descritto a proposito del cicloesانونe e non fa d'uopo ripeterlo. Dal sale rameico del composto idrossammico dell'aldeide eptenilica, che doveva essere presente nel miscuglio da noi studiato, abbiamo preparato per idrolisi il corrispondente acido eptenilico. A tale scopo il detto sale venne scomposto a freddo con acido solforico diluito e l'acido idrossammico, che si rende libero in forma oleosa, estratto con etere. Esso doveva avere la seguente composizione:

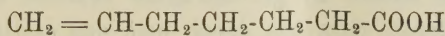


perchè liberato dall'etere ed idrolizzato per prolungata ebollizione con acido solforico al 20 % cedette a quest'ultimo l'idrossilammina trasformandosi in un *acido eptenilico*,



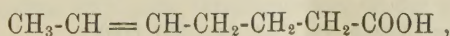
La reazione però non è quantitativa, perchè, distillando il prodotto dell'idrolisi con vapore acqueo, una buona metà ne resta indietro allo stato resinoso. La parte volatile è un olio senza colore, che, separato mediante l'etere e seccato, bolle a 223°. L'analisi dell'acido libero e del suo sale argentico ne confermarono la composizione.

La coincidenza del punto di ebollizione di questo acido con quello dell'acido enantico, rendeva a priori assai probabile che anche esso avesse una catena normale e che però anche per la formazione dell'aldeide, l'apertura dell'anello dell'o-metilcicloesانونe avvenisse allo stesso punto. Tuttavia rimaneva ancor dubbia la posizione del doppio legame. La scissione poteva condurre ad una delle due seguenti forme:



acido Δ 6,7-eptenilico

oppure

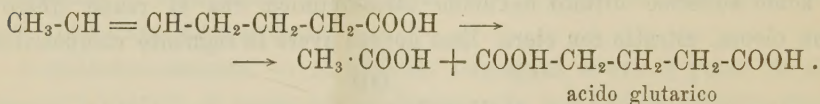


acido Δ 5,6-eptenilico

(¹) Vedi Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. I, pag. 435.

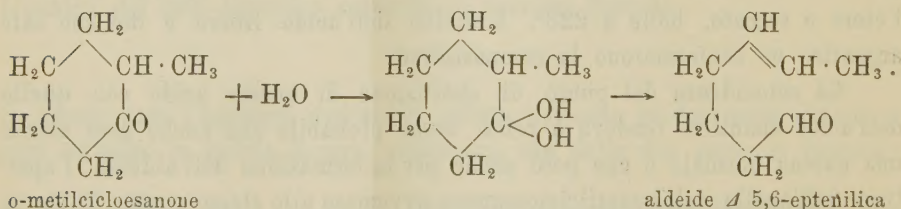
di cui la seconda appariva più probabile. Fortunatamente questi due acidi sono noti, il primo, ottenuto da O. Wallach ⁽¹⁾, bolle a 225-227°; pel secondo Fr. Fichter ed E. Gully ⁽²⁾ danno il punto d'ebollizione a 224-224°. La piccola differenza fra queste costanti, sebbene la seconda coincidesse assai bene con punto d'ebollizione da noi osservato, non permetteva una diagnosi sicura. Seguendo l'esempio di O. Wallach siamo ricorsi però all'ossidazione; quest'ultima doveva condurre nel caso da noi ritenuto più probabile ad acido acetico e glutarico. L'operazione fu eseguita colle norme di O. Wallach ⁽³⁾; cioè ossidando prima a freddo in soluzione alcalina colla quantità voluta di permanganato potassico e poi bollendo con bicromato ed acido solforico per compiere la scissione e l'ossidazione dell'ossiacido formatosi nel primo processo. Estraeendo poi con etere il prodotto, dopo avere scacciato con vapore acqueo gli acidi volatili, si ebbe un residuo cristallino, che, purificato dal benzolo, fondeva a 95-97° ed aveva le proprietà e la composizione dell'*acido glutarico*; l'acido acetico rimase nel benzolo.

L'ossidazione dette dunque il risultato preveduto:



L'elegante reazione scoperta dall'Angeli ci ha permesso dunque non solo di riconoscere la presenza di un'aldeide accanto ad un forte eccesso del chetone della stessa composizione, ma, assai più ancora, di determinare con tutta sicurezza la costituzione di questa aldeide, senza avere la necessità di separarla allo stato libero dal miscuglio in cui era contenuta.

La scissione del o-metilcicloesانونe avverrà dunque, probabilmente per un catalitico intervento dell'acqua, nel seguente modo:



Riguardo ai rendimenti dell'idrolisi, diremo che dai 180 gr. di o-metilcicloesانونe se ne ebbero 27 gr. dell'acido enantico e circa 14 gr. dell'acido eptenilico. Queste cifre non danno però una esatta misura della avvenuta scissione, perchè il primo era presente in piccola parte anche in forma

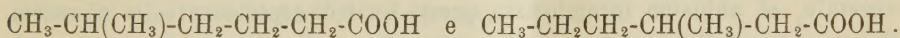
⁽¹⁾ L. Annalen der Chemie, vol. 312, pag. 207 (1900).

⁽²⁾ Berichte, vol. 30, pag. 2048 (1897).

⁽³⁾ Ibid., pag. 208.

di etere etilico, che noi abbiamo trascurato, ed il secondo non equivale all'aldeide direttamente formatasi, perchè, come s'è detto, l'idrolisi dell'acido idrossammico non avviene in modo quantitativo. Malgrado ciò, siccome in tutti i casi abbiamo operato in modo comparabile, si può dire che l'o-metilcicloesانونe sembra essere quello in cui l'idrolisi si compie più abbondantemente.

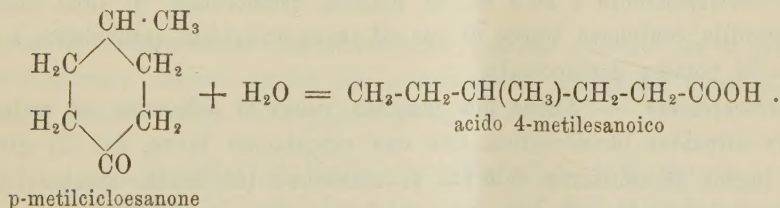
m-Metilcicloesانونe. — Alla luce venne esposta una soluzione di 100 gr. di prodotto in altrettanti di acqua e di alcool. Avviene anche qui la separazione in due strati, la reazione è debolmente acida e l'odore poco modificato e sopra tutto non rancido. L'elaborazione del miscuglio venne fatta come nel caso precedente. Si ebbe soltanto 1 gr. di un'acido *eptanico*, dal punto di ebollizione 215-216°. La sua composizione venne determinata mediante l'analisi del sale argentario. Gli acidi che potevano prodursi nell'idrolisi erano in questo caso i seguenti:



Ora siccome, da quanto ci risulta, non è noto che il primo di essi, cioè l'isoamilacetico, che bolle a 208-210° ⁽¹⁾, non è possibile trarre nessuna conclusione bene accertata.

Il prodotto liberato dall'acido *non dava* in questo caso la reazione di Angeli ed oltre ai soliti prodotti di condensazione, che non abbiamo esaminati, era formato prevalentemente dal chetone inalterato.

p-Metilcicloesانونe. — Il composto adoperato bolliva a 169-170° ⁽²⁾. Ne vennero esposti alla luce in complesso 112 gr. in soluzione idroalcoolica. Il prodotto ha anche qui il solito aspetto, ma reazione marcatamente acida. Col consueto trattamento si ebbe un *acido eptanico*, dal punto di ebollizione 217-218°, di cui venne analizzato il sale d'argento. Da 68 gr. di chetone se ne ebbero 4,2 gr. In questo caso la scissione idrolitica è univoca e però a questo acido, che crediamo non sia stato ancora descritto, dovrebbe competere la seguente formola:

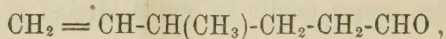


La reazione di Angeli dette qui un risultato positivo; si ebbe il precipitato del sale rameico dell'acido idrossammico, da cui per idrolisi si ottenne

⁽¹⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. I, pag. 436.

⁽²⁾ Il punto di ebollizione dato da P. Sabatier e I. B. Senderens è 169°,5.

l'*acido eptenilico* corrispondente. Ma con scarso rendimento, tanto che di questo non s'è potuto analizzare che il sale d'argento. Il p-metilcicloesanoone subisce dunque anch'esso la doppia scissione, l'aldeide che ne risulta non dovrebbe avere altra costituzione che la seguente:



ma questa naturalmente non può essere ammessa senza ulteriori prove sperimentali.

INFLUENZA DELLA CLOROFILLA SULL'IDROLISI DEI CHETONI.

Noi ci siamo proposti di studiare le azioni chimiche della luce anche in presenza di catalizzatori e segnatamente di fermenti organici, perchè crediamo che simili osservazioni possono avere qualche interesse per la biologia vegetale, ed abbiamo incominciato questa serie di esperienze colla clorofilla. Questa meravigliosa sostanza, che determina nella pianta il fenomeno di assimilazione, può, massime dopo le ricerche del Willstätter, essere considerata come un catalizzatore.

Per primo caso ci parve opportuno esaminare quale effetto essa potesse esercitare sulla idrolisi fotochimica dei chetoni, che è ora un fenomeno abbastanza bene conosciuto. Il risultato delle nostre esperienze è stato però soltanto questo: che in apparecchi chiusi, cioè fuori del contatto dell'aria la clorofilla impedisce o meglio ritarda l'idrolisi, perchè fa da schermo; essa agisce cioè solamente come materia colorante, assorbendo quei raggi che determinerebbero la scissione idrolitica.

Acetone. — La presenza di clorofilla ritarda l'idrolisi dell'acetone. Esponendo al sole durante i mesi estivo-autunnali in due tubi chiusi, soluzioni di 10 gr. d'acetone in 100 d'acqua, di cui una colorata con clorofilla, proveniente dalla fabbrica di E. Merck, si notò nel tubo incolore una certa pressione proveniente dal metano ed una acidità, per l'acido acetico che si forma, corrispondente a 10,3 cc. di potassa decinormale. Il tubo colorato con clorofilla conteneva tracce di gaz ed aveva un'acidità equivalente a soli 2,3 cc. di potassa decinormale.

Cicloesanoone. — Anche più marcata riuscì la differenza col cicloesanoone in soluzione idroalcolica. Con una esposizione breve, dal 27 giugno al 16 luglio, la soluzione colorata si mantenne inalterata, mentre l'altra era decisamente acida ed aveva il caratteristico odore rancido. Con una esposizione prolungata per 4 mesi ed operando su 5 gr. di cicloesanoone, si ebbe, senza clorofilla, un'acidità di 34,5 cc. e con clorofilla una acidità corrispondente a soli 4 cc. di potassa decinormale.

Mentone. — In questo caso abbiamo creduto più opportuno di dosare invece dell'acido decilico, che è assai debole, l'aldeide che pure si produce

nell'idrolisi, cioè il mentocitronellale ⁽¹⁾. I tubi esposti durante il periodo luglio-ottobre contenevano ciascuno in soluzione idroalcolica 10 gr. di mentone; uno di essi era colorato con clorofilla. Dopo l'insolazione, il contenuto dei tubi venne portato a 100 cc. ed in 90 di questi si fece il dosaggio dell'aldeide col metodo di Angeli. Venne pesato il composto rameico dell'acido idrossammico. Dalla soluzione senza clorofilla se ne ottennero 1,8 gr., da quella colorata con clorofilla invece appena 0,1 gr.

Quale interesse possano avere queste osservazioni per la fisiologia vegetale non è qui il luogo di ricercare.

Per ultimo sentiamo il dovere di esprimere al dott. Mario Forni i nostri ringraziamenti per il valido aiuto che ebbe a prestarci in questa ricerca.

Fisica. — *Contributo allo studio delle correnti termoelettriche.*

Nota del Corrispondente M. CANTONE.

Per uno studio che mi proponevo di fare sulle correnti termoelettriche fui condotto ad applicare le leggi di Kirchhoff ad un sistema di fili in derivazione fra due punti di concorso tenuti a temperature diverse: credo opportuno riassumere qui i risultati relativi a siffatta disposizione, ed esporre alcune deduzioni sulla natura delle correnti termoelettriche.

Mi riferisco per semplicità ad un sistema di 5 fili, e mi servo delle notazioni ordinarie, avvertendo che per le intensità assumo come senso positivo quello che va da una determinata saldatura all'altra, e che in ogni maglia la forza elettromotrice E deve essere considerata uguale a quella che si avrebbe in un circuito formato esclusivamente dei due fili che individuano la maglia stessa.

Partiremo dalle relazioni:

$$i_1 r_1 - i_2 r_2 = E_{12} \quad i_1 r_1 - i_3 r_3 = E_{13} \quad i_1 r_1 - i_4 r_4 = E_{14} \quad i_1 r_1 - i_5 r_5 = E_{15} \\ i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 = 0,$$

dalle quali, moltiplicando rispettivamente le prime quattro per il prodotto delle resistenze escluse quelle che compariscono nei primi membri, sommando e tenendo conto della quinta si ha:

$$(1) \quad i_1 = \frac{E_{12} r_3 r_4 r_5 + E_{13} r_2 r_4 r_5 + E_{14} r_2 r_3 r_5 + E_{15} r_2 r_3 r_4}{r_1 r_2 r_3 r_4 + r_2 r_3 r_4 r_5 + r_3 r_4 r_5 r_1 + r_4 r_5 r_1 r_2 + r_5 r_1 r_2 r_3} = \\ = \frac{1}{r_1} \cdot \frac{\frac{E_{12}}{r_2} + \frac{E_{13}}{r_3} + \frac{E_{14}}{r_4} + \frac{E_{15}}{r_5}}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} + \frac{1}{r_5}} = \frac{1}{r_1} \frac{\sum \frac{E_{1n}}{r_n}}{\sum \frac{1}{r_n}}$$

(1) Vedi la nostra già citata Nota a pag. 840.

Per la forma stessa della espressione ricavata per i_1 il problema si può dire risolto per un numero qualunque di fili in derivazione.

Le relazioni per le i si semplificano quando una delle resistenze, ad es. quella del tratto 1, sia trascurabile rispetto alle altre; si ha allora:

$$(2) \quad \begin{aligned} i_1 &= \frac{E_{12}}{r_2} + \frac{E_{13}}{r_3} + \frac{E_{14}}{r_4} + \frac{E_{15}}{r_5} = \sum \frac{E_{1n}}{r_n} \\ i_2 &= \frac{E_{21}}{r_2} \quad i_3 = \frac{E_{31}}{r_3} \quad i_4 = \frac{E_{41}}{r_4} \quad i_5 = \frac{E_{51}}{r_5} \end{aligned}$$

Se poi le resistenze sono tutte uguali risulta:

$$(3) \quad i_1 = \frac{E_{12} + E_{13} + E_{14} + E_{15}}{5r} = \frac{\sum E_{1n}}{nr}, \text{ etc.}$$

Presenta particolare interesse quest'ultimo caso in quanto che si ha:

$$(4) \quad i_g - i_h = \frac{E_{gh}}{r},$$

come del resto potevasi ricavare dalla seconda legge di Kirchhoff applicata alla maglia costituita dei fili g e h .

L'uso delle saldature multiple è assai conveniente quando si voglia fare uno studio comparativo delle f. e. m. termoelettriche, non tanto per il vantaggio che si ottiene di rendere assai semplice la disposizione sperimentale, quanto perchè si ha il mezzo di servirsi di un solo filo di riferimento e per conseguenza di evitare le incertezze dipendenti dalle condizioni di struttura interna che possono variare diversamente da un campione all'altro della medesima sostanza.

Darò un'idea del modo con cui può attuarsi un sistema di ricerche avente lo scopo dianzi accennato, esponendo alcune esperienze da me eseguite.

Cinque fili di metalli diversi, lunghi circa tre metri e di spessore non piccolo, furono saldati fra di loro ai due estremi, e fatto un taglio nella regione media del sistema si unirono gli estremi liberi con una speciale cassetta di resistenza in guisa da potere riottenere il collegamento delle due porzioni di ciascun metallo coll'inserzione di una resistenza che a volontà veniva esclusa mercè apposita chiavetta e di un galvanometro che potea parimenti escludersi. Le cinque resistenze della cassetta erano tutte uguali fra loro (989,7 ohm), e con una resistenza addizionale si portò quella del galvanometro allo stesso valore, per cui era possibile avere un sistema di cinque tratti in derivazione a resistenze praticamente uguali, e misurare la corrente in uno di essi senza modificare il regime delle correnti nei vari tratti.

Le due estremità del sistema di fili erano adattate in tubi da saggio e per buon tratto immerse nell'olio di vaselina: poichè uno di questi tubi

era sempre a 0° sarà riportata solo la temperatura dell'altro, la quale era mantenuta costante fin quasi al centesimo di grado per il tempo necessario a fare le determinazioni.

Le indicazioni relative alla intensità di corrente saranno date in divisioni d della scala annessa al galvanometro, ma corrette in base ad apposite serie di esperienze nelle quali lo stesso galvanometro serviva alla misura della corrente fornita da un elemento Weston con resistenze variabili fra 500,000 e 2,500,000 ohm.

Riporto i risultati ottenuti in una serie notando che i metalli usati, i quali furono alluminio, argentana, ferro, nichel, rame, verranno rispettivamente segnati coi simboli (1), (2), (3), (4), (5), e che Σ denota la somma algebrica delle d che si riferiscono ai diversi metalli del sistema per una determinata coppia di temperature.

t	— 182°	13°,6	17°,0	42°,9	100°,3
	Valori di i				
(1)	— 81,9	12,0	15,5	42,4	115,0
(2)	319,2	— 28,9	— 36,8	— 99,2	— 255,0
(3)	(— 758,9)	56,5	71,4	185,4	438,3
(4)	(761,8)	— 63,3	— 80,0	— 209,2	— 507,4
(5)	— 245,6	22,9	29,2	78,8	207,1
Σ	—	— 0,7	— 0,7	— 1,8	— 2,5

Le Σ non sono nulle, onde si hanno piccole apparenti deviazioni dalla prima legge, e tutte in un senso; ma esse sono certamente dovute alla circostanza che le resistenze della cassetta, uguali al tempo della costruzione si modificarono poi diversamente, e finirono per assumere in media valori più grandi in corrispondenza ai fili aventi numeri d'ordine dispari.

I valori delle intensità riportati entro parentesi non furono ottenuti direttamente, trattandosi di deviazioni fuori del campo della scala, ma vennero calcolati in base alla legge indicata dalla (4), di aversi cioè come valore della intensità nel sistema costituito dai fili g e h la semidifferenza delle intensità che si ottengono nei medesimi fili quando insieme con questi agiscono gli altri: legge che si trovò sempre pienamente verificata nei casi in cui la constatazione era possibile.

Le E_{gh} delle precedenti formule potrebbero esprimersi alla maniera ordinaria, ma si verrebbe per questa via a risultati non semplici, e che racchiudono le temperature neutre corrispondenti a sistemi di due conduttori, le quali nel caso da noi considerato non avrebbero più individualità propria dal punto di vista sperimentale: sarà pertanto conveniente di ricorrere a formule che meglio si adattino alle nuove condizioni.

A tal uopo osserviamo che, tenuta presente la grande approssimazione con cui resta verificata la relazione di Avenarius per la maggior parte delle coppie termoelettriche finora studiate, per una determinata coppia di questo tipo coi punti di unione rispettivamente alle temperature assolute T'' e T' si può porre:

$$(5) \quad E = E'' - E' = b(T'' - T') + \frac{c}{2}(T''^2 - T'^2),$$

ossia:

$$(6) \quad E = c(T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} + \frac{b}{c} \right\},$$

dove ciascuno dei coefficienti può considerarsi quale un parametro dipendente dalla natura dei metalli g ed h di cui è costituita la coppia. Ma la legge delle tensioni d'altra parte richiede che sia:

$$(7) \quad b = b_g - b_h \quad c = c_g - c_h,$$

quindi si può anche porre:

$$(6)' \quad E = (c_g - c_h)(T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} - \frac{b_g - b_h}{c_g - c_h} \right\},$$

ottenendosi o sotto la prima o sotto la seconda forma una relazione che differisce da quella ordinaria solo perchè al posto della temperatura neutra si trova la sua espressione in funzione di elementi i quali al pari di quella sono forniti dalla esperienza, e che mostra come per $c_h = c_g$ si debba avere in generale una f. e. m. diversa da *zero*, contrariamente a quanto può credersi riferendosi alla relazione in cui comparisce la temperatura neutra al posto del 2° termine dentro l'ultima parentesi.

Applicando questi risultati al caso del sistema di tratti in derivazione al quale ci siamo riferiti precedentemente, e supponendo per semplicità le resistenze tutte eguali, avremo per la prima delle (2):

$$(8) \quad \begin{aligned} nri_1 &= (b_{12} + b_{13} + \dots + b_{1n})(T'' - T') + \\ &\quad + \frac{1}{2}(c_{12} + c_{13} + \dots + c_{1n})(T''^2 - T'^2). \\ &= (c_{12} + c_{13} + \dots + c_{1n})(T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} + \frac{b_{12} + b_{13} + \dots + b_{1n}}{c_{12} + c_{13} + \dots + c_{1n}} \right\}, \end{aligned}$$

e per le (7):

$$(9) \quad \begin{aligned} nri_1 &= \{(n-1)c_1 - c_2 - c_3 - \dots - c_n\}(T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(n-1)b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n}{(n-1)c_1 - c_2 - c_3 - \dots - c_n} \right\}. \end{aligned}$$

Qui le c sono niente altro che le costanti k della legge del Tait per un semplice circuito, e l'ultimo termine frazionario sta al posto della temperatura neutra relativa a due metalli, ed ha nel nostro caso lo stesso significato. Il valore di questa temperatura assoluta può essere negativo anche se le temperature neutre delle coppie 1, 2 1, 3 ecc. sono tutte positive. Se poi c_1 è uguale alla media delle altre c senza che una legge analoga valga per la b , il sistema dato offre il mezzo di misurare le temperature in base ad una legge semplice di proporzionalità, pure avendosi per le coppie parziali f. e. m. caratterizzate da espressioni di secondo grado rispetto alla temperatura.

Nel caso generale che si abbiano resistenze diverse nei conduttori del sistema, la determinazione della i non presenta difficoltà, e si ha fra l'altro che la temperatura neutra corrispondente ad un conduttore del sistema dipende dalla resistenza dei vari tratti in derivazione.

L'aver posto per la f. e. m. di una coppia la formula:

$$E_{gh} = b_{gh} T + \frac{c_{gh}}{2} T^2$$

colle condizioni:

$$b_{gh} = b_g - b_h \quad \text{e} \quad c_{gh} = c_g - c_h,$$

qualora la b_g, b_h da un canto, e la c_g, c_h dall'altro, si suppongano costanti caratteristiche dei rispettivi metalli e non dipendenti dalla natura di un'altra sostanza, implica che ogni metallo della coppia porti un contributo proprio alla forza elettromotrice totale, e non per quanto riguarda il solo effetto Thomson; e con ciò si viene a considerare come un fatto secondario l'esistenza della f. e. m. termoelettrica di contatto che siamo soliti porre a base della teoria, e che non pochi ritengono di portata così generale da abbracciare le f. e. m. di contatto inerenti alle condizioni statiche.

Si adottò qui una rappresentazione che dal punto di vista formale in fondo non è nuova, e si fu indotti a farlo per esprimere l'intensità in funzione di elementi caratteristici dei singoli metalli invece che delle coppie che uno di essi potrebbe formare cogli altri; ma a mio giudizio vi è nel procedimento qualche cosa di più di una questione di forma, in ispecie se ci riferiamo ai sistemi complessi di conduttori studiati in questa ricerca. Se la f. e. m. di contatto può apparire necessaria nel caso di una semplice coppia termoelettrica, la questione si presenta sotto un aspetto diverso quando noi attacchiamo ai due punti di unione gli estremi di un terzo filo: nasce allora una indeterminazione per la f. e. m. di contatto, e per eliminarla ricorriamo all'artificio di supporre che da ciascuna delle due parti terminali i tre fili facciano capo ad una piastra metallica di resistenza trascurabile e trovantesi per intero a contatto colla sorgente. Se, applicando la legge delle ten-

sioni, riusciamo in tal guisa a riportare la soluzione del problema a quella di altri più semplici, ciò non importa che non si possa trovare un procedimento teorico per il quale il moto della elettricità in un sistema di due, o più conduttori in derivazione, risulti dipendente in modo essenziale da elementi relativi ai singoli fili del sistema, alla stessa maniera che il calore comunicato dalla sorgente ha la tendenza a penetrare e a propagarsi in ciascuno dei conduttori per proprietà intrinseche di esso.

Anzi appare oramai legittima l'ipotesi che le f. e. m. termoelettriche, più che alla semplice differenza di temperatura fra due regioni contigue di un conduttore o al semplice contatto di due sostanze eterogenee, debbano la loro origine al flusso di calore, e che, come col passaggio di calore da strato a strato di un corpo omogeneo si ha la forza elettromotrice relativa all'effetto Thomson, colla immissione di calore nel corpo per la regione terminale in contatto diretto o indiretto colla sorgente si abbia una f. e. m. dipendente, oltre che dalla temperatura, dalla sostanza di cui il corpo è costituito; sicchè allora la f. e. m. corrispondente all'effetto Peltier delle ordinarie coppie termoelettriche sarebbe risultante da quelle relative all'immissione del calore nei due fili cui l'effetto cennato si riferisce.

Il concetto che le f. e. m. possano dipendere dal flusso di calore, enunciato per la prima volta dal Kohlrausch, fu ampiamente svolto dal Drude (¹) nel lavoro assai interessante sulla teoria elettronica dei metalli e con risultati degni di attento studio. Per ciò che riguarda le f. e. m. di contatto ammette il Drude una diffusione di *nuclei liberi* dall'uno all'altro metallo, fenomeno questo determinato dall'avversarsi secondo la ipotesi del Fisico tedesco una diversa densità dei nuclei liberi nei due metalli, come diversa sarebbe per una stessa sostanza la densità per temperature diverse, sicchè la f. e. m. corrispondenti agli effetti Thomson e Peltier nel concetto fondamentale di quell'A. deriverebbero entrambe dal flusso di calore. Ma vi ha di più, la cosiddetta f. e. m. di contatto quale è dedotta secondo la teoria del Drude risulta dalla differenza di due espressioni rispettivamente caratteristiche dei due metalli, onde la f. e. m. totale acquista una forma della stessa indole in quanto che nella f. e. m. pertinente all'effetto Thomson compariscono elementi distintivi di un sol metallo.

Nella teoria del Drude sulla termoelettricità si ammettono due specie di nuclei liberi od elettroni, cioè tanto i positivi quanto i negativi, sebbene l'A. riconosca che la mobilità per una delle due specie debba supporre assai limitata: egli non ha escluso il contributo che apporterebbero sulla conducibilità i nuclei poco mobili, principalmente per dare ragione delle deviazioni che presentano talune sostanze dalla legge di Wiedemann e Franz, ma in verità anche coll'intervento di quelli della seconda specie non si ha

(¹) V. Ann. der Phys., 1, 1900.

notevole accordo fra la teoria della conducibilità ed i risultati delle esperienze.

Dunque senza grave pregiudizio della teoria elettronica dei metalli resterebbe aperto il campo ad una ipotesi che non alterando la base della teoria semplificherebbe molto i risultati del Drude dando modo di renderli conformi a quelli dell'esperienza. Se supponiamo infatti nulla la mobilità dei nuclei liberi della specie 2, la formula (66) del Drude diventa:

$$E_{ab} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \left\{ T'' \lg \frac{N_a''}{N_b''} - T' \lg \frac{N_a'}{N_b'} - \int_{T'}^{T''} T \frac{d \lg \frac{N_a}{N_b}}{dT} dT \right\},$$

dove α è l'aumento di energia cinetica di un elettrone per l'aumento di temperatura di un grado, e la sua carica, ed N il numero di elettroni per unità di volume nel metallo cui si riferisce l'indice. Epperò si può porre:

$$E_{ab} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \left\{ \int_{T'}^{T''} \frac{d \left(T \lg \frac{N_a}{N_b} \right)}{dT} dT - \int_{T'}^{T''} T \frac{d \lg \frac{N_a}{N_b}}{dT} dT \right\},$$

ossia più semplicemente ancora:

$$(10) \quad E_{ab} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_{T'}^{T''} \lg \frac{N_a}{N_b} dT.$$

Conformemente al nostro modo di vedere sarebbe:

$$E_{ab} = E_a - E_b,$$

e conseguentemente:

$$E = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_{T'}^{T''} \lg N dT + f(T'') - f(T'),$$

dove la f stante la legge delle tensioni dev'essere una funzione universale che sparisce nelle espressioni delle f. e. m. delle coppie ove non sia già nulla per sè.

Evidentemente la (10) si applica anche al caso di un sistema termoelettrico di più tratti in derivazione, e si trova appunto, quando si hanno resistenze uguali:

$$n r i_1 = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} \int_{T'}^{T''} \{ \lg(N)^{n-1} - \lg N_2 N_3 \dots N_n \} dT, \text{ ecc.}$$

Per giungere ai risultati della teoria ordinaria basta ammettere che sia:

$$(11) \quad N = e^{\gamma + \lambda T}.$$

Si ottiene infatti allora per la f. e. m. di una coppia:

$$E_{gh} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} (\lambda_g - \lambda_h) (T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} - \frac{\gamma_h - \gamma_g}{\lambda_g - \lambda_h} \right\},$$

e per le intensità in un sistema di tratti in derivazione:

$$nri_1 = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{e} [(n-1)\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \dots - \lambda_n] (T'' - T') \left\{ \frac{T'' + T'}{2} + \right. \\ \left. + \frac{(n-1)\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 - \dots - \gamma_n}{(n-1)\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 - \dots - \lambda_n} \right\}, \text{ ecc.}$$

Poichè in prima approssimazione si può ritenere nullo l'effetto Thomson nel piombo, sarebbe per questo metallo secondo la (11) N indipendente dalla temperatura, come si ammetteva in principio dal Drude per tutti i metalli allo scopo di pervenire teoricamente alla legge di Wiedemann e Franz. Ora, ammesso pure che nel piombo sia $\lambda = 0$, non possiamo determinare i valori che per i varî metalli assumerebbe N in base alla (11), giacchè non siamo in grado di assegnare alcun valore di γ ; ma possiamo avere le densità *numericali* relative, bastando a tal uopo conoscere i valori di $\gamma_g - \gamma_h$ e $\lambda_g - \lambda_h$, in quanto che $\frac{\alpha}{e}$ in base al rapporto delle due conducibilità si può ritenere con grande approssimazione uguale a $4,27 \times 10^{-7}$. Eseguendo i calcoli si trova che a temperatura ordinaria i numeri di elettroni dei metalli a parità di volume sono dello stesso ordine di grandezza. Si hanno tuttavia notevoli eccezioni per ciò che si riferisce ai metalli ferromagnetici, al bismuto e all'antimonio, avendosi, nella ipotesi di cariche negative per gli elettroni, valori della densità estremamente piccoli nel caso del ferro e dell'antimonio, e grandissimi per il cobalto, il bismuto ed il nichel; però vuolsi avvertire che in quest'ultimo caso a 350°C. si passerebbe ad un valore piccolissimo; e d'altra parte è bene tener presente che qui si ha da fare con sostanze per le quali non è valida la legge di Tait.

Noterò in ultimo che per la (11) la temperatura neutra T^0 di una coppia sarebbe caratterizzata dalla relazione:

$$T_{gh}^0 = \frac{\gamma_h - \gamma_g}{\lambda_g - \lambda_h}$$

il che importa essere:

$$\gamma_g + T_{gh}^0 \lambda_g = \gamma_h + T_{gh}^0 \lambda_h;$$

ossia la temperatura neutra di una coppia sarebbe definita dalla condizione di uguaglianza fra le densità degli elettroni nei due metalli, il che è pienamente conforme all'essenza della teoria elettronica.

Fisica matematica. — *Sull'influenza di uno strato dielettrico in un campo elettromagnetico.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Nella presente Nota studio l'influenza di uno strato coibente in un campo elettromagnetico: questione che è sorta dai celebri studi sperimentali in contraddittorio dei sigg. Pender e Crémieu sulla convezione elettrica, e che fu già studiata teoricamente ⁽¹⁾. I risultati del presente studio sono in completa contraddizione con le idee del sig. Karpen e quindi coi precedenti risultati teorici, e sembra si accordino meglio con le osservazioni di Pender e Crémieu. Appunto perciò mi risolvo a pubblicarli, pensando che forse mai una teoria è così da notarsi, come quando discorda con altre, e può dare origine quindi a qualche dubbio.

Non risolvo però, per gravi difficoltà analitiche, che non riuscii a superare, il problema, che meglio servirebbe al confronto dei risultati teorici con quelli sperimentali, come dirò alla fine del lavoro.

Per i campi elettrostatici ho potuto dare una conferma diretta analitica dei risultati, cui porta la teoria qui svolta; per i campi elettrodinamici più generali, tale controllo mi presentò difficoltà insormontabili. Ciononostante la teoria qui svolta si riconosce anche in tale caso in pieno accordo col teorema di Poynting.

Il presente lavoro si può, sotto certi riguardi, considerare come un complemento ad alcune ricerche ⁽²⁾ del prof. Levi-Civita. Mi è sembrato quindi inutile riportare in estenso metodi e risultati delle sue Memorie, che io, per brevità, supporrò senz'altro note al lettore.

2. Noi studieremo l'influenza di uno strato coibente S su un campo elettromagnetico. Se d, ϵ sono lo spessore, e la costante dielettrica di S , e se d è abbastanza piccolo, ossia se S è abbastanza sottile, noi sostitui-

⁽¹⁾ Picciati, *Sull'influenza dei dielettrici ecc.*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, 1° sem. 1904; Pender e Crémieu, *Journal de Physique*, 1903, ser. 4^a, tomo 2°. A risultati opposti a quelli di questi ultimi fisici, e più concordi alla teoria del prof. Picciati, è giunto sperimentalmente il sig. Vasilescu-Karpen (loc. cit.). Il prof. Picciati ha anzi adottato l'ipotesi del sig. Karpen, come punto di partenza della trattazione analitica. Secondo questa ipotesi, un sottile strato dielettrico porterebbe certi determinati potenziali ritardati di doppio strato come contributo ai potenziali del campo.

⁽²⁾ Levi-Civita, *La teoria elettrodinamica di Hertz ecc.*, Rend. della R. Accad. dei Lincei (agosto 1902); *Sulla riduzione delle equazioni di Helmholtz alla forma Hertziana* (Nuovo Cimento, 1897); *Sur le champ électromagnétique etc.* Ann. de la Faculté de Toulouse, S. 2, T. 4; cfr. anche Abraham, *Electromagnetische Theorie der Strahlung* (Teubner, 1905, pag. 287).

remo allo studio della distribuzione elettro-magnetica nel campo, ove esiste S , lo studio di quella distribuzione limite, che si ottiene facendo tendere d a zero, mentre ϵ cresce indefinitamente, in guisa che ϵd resti uguale a una costante h . Vale a dire allo strato S sostituiamo una superficie s , che abbia una *costante dielettrica superficiale* uguale ad h . Per i campi elettrostatici dimostreremo direttamente l'esattezza di questo procedimento; per i campi elettrodinamici invece noi non potremo giustificarlo, che servendoci di un ragionamento per analogia. Come cioè allo studio di uno strato conduttore di spessore abbastanza piccolo si può sostituire l'esame dell'influenza di una superficie conduttrice avente una conducibilità *superficiale* finita, così sorge spontaneo un tale punto di vista anche per lo studio degli strati coibenti, tanto più quando si pensi all'analogia, che, secondo la teoria di Maxwell, passa tra correnti di conduzione in un conduttore, e correnti di spostamento in un dielettrico. Questo metodo del resto non è una novità neanche per gli strati coibenti (cfr. loco cit.), e noi del resto ne confermeremo, come già dicemmo, l'esattezza almeno per i campi elettrostatici.

L'analogia, cui più sopra accennammo, tra correnti di conduzione e correnti di spostamento ci fa già prevedere quale sarà l'influenza di tale superficie s : basterà infatti applicare lo stesso metodo, che si applica allo studio delle superficie conduttrici, per dimostrare che (Levi-Civita, loc. cit.):

Se s è una superficie dielettrica di costante dielettrica superficiale uguale a h , immersa nell'etere, allora la forza elettrica tangenziale si mantiene continua quando si attraversa s ; la forza magnetica tangenziale subisce invece un salto brusco, definito da un vettore proporzionale in grandezza alla corrente di spostamento superficiale, e normale a questa.

Se poi si trattasse di uno strato, che risultasse dalla sovrapposizione di uno strato coibente e di uno strato conduttore, *varrebbe un teorema analogo, purchè, anzichè parlare di corrente di spostamento, si parlasse della corrente complessiva, somma della corrente di conduzione e della corrente di spostamento nei due strati parziali.* Altrettanto si dica per quei corpi, che posseggono contemporaneamente una costante dielettrica e una conducibilità. Restando per ora nel caso dei soli strati coibenti, indichiamo con α, β, γ i coseni direttori della normale a s , il cui verso positivo sia scelto ad arbitrio; e, come al solito, indichiamo con A e con X, Y, Z, L, M, N l'inversa della velocità della luce, e le componenti delle forze elettrica e magnetica. Con X_T, Y_T, Z_T indichiamo le componenti della forza elettrica tangenziale. Il teorema precedente si può enunciare, dicendo che X_T, Y_T, Z_T *devono essere continue su s , e che L, M, N subiscono, quando si attraversi s nel senso della normale positiva, gli incrementi:*

$$Ah \frac{d}{dt} (\beta Z_T - \gamma Y_T) ; Ah \frac{d}{dt} (\gamma X_T - \alpha Z_T) ; Ah \frac{d}{dt} (\alpha Y_T - \beta X_T).$$

3. Le due condizioni testè enunciate costituiscono, insieme con le equazioni di Hertz nei restanti punti del campo, le formole fondamentali per la teoria di un campo elettromagnetico, in cui esistono sottili strati coibenti.

Bisogna dimostrare (se si vuole che la teoria resti conforme allo spirito generale delle teorie Hertziane) che esse bastano a caratterizzare l'andamento generale dei fenomeni; cosicchè, per loro mezzo, le condizioni iniziali del campo determinano lo stato del campo stesso per tutto il tempo avvenire. Dalle equazioni di Hertz si deduce infatti mediante integrazioni per parti (Levi-Civita, loc. cit., Rend. della R. A. d. L.) che, posto

$$\Omega = \frac{1}{8\pi} \int [X^2 + Y^2 + Z^2] + (L^2 + M^2 + N^2) dS,$$

(dove l'integrazione è estesa a tutto il campo S, e dove con dS si indica l'elemento di volume di S), allora vale la:

$$\frac{d\Omega}{dt} = - \frac{1}{4\pi A} \int_s \begin{vmatrix} X_T & Y_T & Z_T \\ \lambda & \mu & \nu \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix} ds \quad (t = \text{tempo})$$

dove l'integrale del secondo membro è esteso alla, o alle superficie s , e dove con λ, μ, ν indico gli incrementi, sopra determinati, che le L, M, N subiscono sulle superficie s . Se ne deduce tosto che:

$$\frac{d}{dt} \left\{ \Omega + \frac{h}{8\pi} \int_s [\beta Z_T - \gamma Y_T]^2 + (\gamma X_T - \alpha Z_T)^2 + (\alpha Y_T - \beta X_T)^2 ds \right\} = 0.$$

Cosicchè se l'espressione tra graffe, cioè se

$$\frac{1}{8\pi} \left\{ \int_s [(X^2 + Y^2 + Z^2) + (L^2 + M^2 + N^2)] dx dy dz + \right. \\ \left. + \int_s [(\beta Z_T - \gamma Y_T)^2 + (\gamma X_T - \alpha Z_T)^2 + (\alpha Y_T - \beta X_T)^2] ds \right\}$$

è nulla all'istante iniziale, essa è nulla per ogni valore di t . E (poichè si tratta di integrali di funzioni positive) ne deduciamo tosto che, se X, Y, Z, L, M, N sono nulle all'istante iniziale, esse sono ancora nulle in tutti gli istanti successivi; ciò che basta a dimostrare l'enunciato teorema di unicità. Notiamo che le formole precedenti valgono nell'ipotesi, a cui ci possiamo limitare per il nostro scopo, che manchino correnti di conduzione, ossia che manchi ogni sviluppo di calore di Joule: il risultato è del resto generale.

4. Verificheremo ora direttamente per i campi elettrostatici le conseguenze della precedente teoria; e supporremo senz'altro, ciò che basta al nostro scopo, l'esistenza di un solo punto elettrizzato A di fronte a uno strato coibente limitato dai due piani paralleli $z=0$, e $z=-d$, e di costante dielettrica uguale a ϵ . Il punto A sia il punto $(0, 0, m)$; e sup-

poniamo senz'altro $m > d, d > 0$. Indichiamo con r le distanze di un punto generico da A_1 e con r_1 le distanze dal punto $A_1 = (0, 0, -m)$, simmetrico di A rispetto al piano $z = 0$.

Il potenziale F del campo sarà dato dalla:

$$(I) \quad F = \frac{\mu}{r} + U_1 + U_2$$

dove μ è una costante, dipendente dalla quantità di elettricità in A , U_1, U_2 sono potenziali di strato semplice estesi ai piani $z = 0, z = -d$: piani che, per simmetria, indicheremo con s_1 , e con s_2 .

Se noi indichiamo con $\frac{\partial}{\partial z_i^+}$, e con $\frac{\partial}{\partial z_i^-}$ le derivate rispetto a z prese nei punti del piano $s_i (i = 1, 2)$ rispettivamente dalla banda esterna, o interna allo strato coibente, è ben noto ⁽¹⁾ che dovrà essere:

$$(1) \quad \frac{\partial U_1}{\partial z_i^+} + \frac{\partial U_2}{\partial z_i^+} + \frac{\partial \frac{\mu}{r}}{\partial z_i^+} = \varepsilon \left(\frac{\partial U_1}{\partial z_i^-} + \frac{\partial U_2}{\partial z_i^-} + \frac{\partial \frac{\mu}{r}}{\partial z_i^-} \right).$$

Ricordiamo che d'altra parte è

$$(2) \quad \frac{\partial U_i}{\partial z_i^+} = - \frac{\partial U_i}{\partial z_i^-} \quad (i = 1, 2) \quad \frac{\partial U_i}{\partial z_h^+} = \frac{\partial U_i}{\partial z_h^-} \quad (i \neq h; i, h = 1, 2).$$

La (1) scritta successivamente per $i = 1$, e $i = 2$ diventa:

$$(1)^{bis} \quad (\varepsilon + 1) \frac{\partial U_1}{\partial z^+} - (\varepsilon - 1) \frac{\partial U_2}{\partial z^+} - (\varepsilon - 1) \frac{\partial}{\partial z^+} \frac{\mu}{r} = 0 \quad \text{per } z = 0 (s_1)$$

$$(1)^{ter} \quad -(\varepsilon - 1) \frac{\partial U_1}{\partial z^+} + (\varepsilon + 1) \frac{\partial U_2}{\partial z^+} - (\varepsilon - 1) \frac{\partial}{\partial z^+} \frac{\mu}{r} = 0 \quad \text{per } z = -d (s_2).$$

Ricordando che su s_1 si ha $\frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu}{r} = - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu}{r_1}$ la (1)^{bis} si può scrivere:

$$(\varepsilon + 1) \frac{\partial U_1}{\partial z^+} - (\varepsilon - 1) \frac{\partial U_2}{\partial z^+} + (\varepsilon - 1) \frac{\partial}{\partial z} \frac{\mu}{r_1} = 0 \quad \text{per } z = 0.$$

E poichè nella regione T_1 definita dalla $z \geq 0$, le $U_1, U_2, \frac{\mu}{r_1}$ sono funzioni armoniche regolari nulle all'infinito, se ne dedurrà:

$$(3) \quad (\varepsilon + 1) U_1 - (\varepsilon - 1) U_2 + (\varepsilon - 1) \frac{\mu}{r_1} = 0 \quad (\text{per } z \geq 0, \text{ ossia in } T_1).$$

⁽¹⁾ Föppl. u. Abraham, *Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität*, § 39.

E dalla (1)^{ter} si dedurrà similmente che nella regione T_2 definita dalla $z \leq -d$ vale la:

$$(4) \quad (\varepsilon + 1) U_2 - (\varepsilon - 1) U_1 - (\varepsilon - 1) \frac{\mu}{r} = 0$$

(per $z \leq -d$, ossia in T_2).

Ma U_i ha valori uguali in punti simmetrici rispetto a σ_i ; quindi:

$$(5) \quad U_1(x, y, z) = U_1(x, y, -z) ; U_2(x, y, z) = U_2(x, y, -2d - z).$$

Evidentemente poi:

$$(5)^{bis} \quad r(x, y, z) = r_1(x, y, -z).$$

La (4) per le (5) diventa:

$$(\varepsilon + 1) U_2(x, y, -2d - z) - (\varepsilon - 1) U_1(x, y, -z) -$$

$$- (\varepsilon - 1) \frac{\mu}{r_1(x, y, -z)} = 0 \quad (z \leq -d)$$

donde, mutando z in $-z$, si ha:

$$(3)^{bis} \quad (\varepsilon - 1) U_1(x, y, z) = (\varepsilon + 1) U_2(x, y, -2d + z) -$$

$$- (\varepsilon - 1) \frac{\mu}{r_1(x, y, z)} \quad (\text{per } z \geq d).$$

Analogamente dalla (3) si potrebbe dedurre un'equazione (4)^{bis} valida per $z \leq 0$. Le (3) e (3)^{bis} valgono entrambe per $z \geq d$.

Per $z \geq 0$ le (I) e (3) danno:

$$(II) \quad F = \frac{\mu}{r} + U_1 + U_2 = \frac{\mu}{r} - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{\mu}{r_1} + 2 \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} U_2 \quad (\text{per } z \geq 0).$$

Per $z \geq d$ le (I), (3) e (3)^{bis} danno:

$$(III) \quad F(x, y, z) = \frac{\mu}{r} + \frac{\varepsilon + 1}{2} [U_2(x, y, z) - U_2(x, y, z - 2d)]$$

(per $z \geq d$) (1).

Per $z \leq -d$ le (I) e (4) danno:

$$(II)' \quad F = \frac{\mu}{r} + U_1 + U_2 = 2 \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} U_2(x, y, z) \quad (\text{per } z \leq -d).$$

Dalle (I), (4), (4)^{bis} si deduce la:

$$(III)' \quad F(x, y, z) = \frac{\mu}{r} - \frac{\varepsilon - 1}{2} [U_2(x, y, z) - U_2(x, y, z - 2d)]$$

(per $z \leq -d$).

Le conseguenze di queste formole saranno date in una seconda Nota.

(1) La precedente formola si deduce, eliminando r_1 ed u_2 dalle (I), (3), e (3)^{bis}.

Fisica. — *Sullo spettro della luce emessa dall'arco elettrico cantante.* Nota preliminare del dott. MICHELE LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

Come mostrai in una Nota precedente ⁽¹⁾, si può avere un arco cantante non solo nelle note condizioni in cui l'ottenne il Duddell, ma anche quando il circuito derivato ai poli dell'arco non ha periodo proprio d'oscillazione, purchè sia dotato di una grande capacità.

Però, il fenomeno che si ottiene, nei due casi, differisce notevolmente per certi particolari, su taluni dei quali richiamai già l'attenzione nella Nota citata.

Ma altre notevoli differenze ho potuto in sèguito osservare, sulle quali dò un breve cenno in questa Nota, riserbandomi di esaminarle con maggiore estensione in una ulteriore pubblicazione.

Una differenza rimarchevole si può apprezzare a prima vista, nell'aspetto che, nei due casi, l'arco presenta durante il fenomeno oscillatorio, e nella forma che prendono i due carboni; infatti, mentre nell'arco cantante di Duddell sono conservati i noti caratteri, che ne fanno facilissimamente distinguere la polarità (massimo sviluppo di luce e di calore sul carbone positivo che resta scavato, mentre il negativo è appuntito), nell'arco che canta sotto l'influenza della sola capacità, tali caratteri più non si osservano, e diviene difficile distinguere fra loro i due poli, sia durante il fenomeno oscillatorio, sia ad arco spento.

Di maggiore interesse è, poi, la differenza essenziale che si riscontra nella luce che l'arco emette nelle diverse condizioni.

Esaminando allo spettroscopio la luce emessa dall'arco che canta sotto l'influenza di un semplice condensatore, si ottiene uno spettro notevolmente diverso da quello dell'arco cantante ordinario, e da quello dell'arco continuo.

Se la capacità del condensatore è grande abbastanza, e se l'induttanza del conduttore che riunisce le due armature di questo ai poli dell'arco è la minima possibile, lo spettro della luce emessa è a righe, e richiama alla mente lo spettro della scintilla condensata fra elettrodi di carbone.

Se per poco le oscillazioni cessano, come di tratto in tratto e spontaneamente avviene, o, solamente, se la loro ampiezza diminuisce, lo spettro a righe bruscamente si dilegua, ed è sostituito dal ben noto spettro di bande dell'arco. Di questo ultimo spettro, quando il fenomeno oscillatorio ha luogo

(¹) Questi Rendiconti, XVI, 112 (1907).

nella sua pienezza, si notano deboli tracce; quelle stesse che presenta lo spettro caratteristico della scintilla.

Facendo gradatamente decrescere la capacità del condensatore derivato ai poli dell'arco, senza mutare le altre condizioni del circuito, lo spettro della luce emessa si va modificando; molte righe luminose si indeboliscono, altre si estinguono; mentre simultaneamente si rinforzano, o cominciano a comparire, alcuni degli elementi caratteristici dello spettro dell'arco che prima erano deboli, o mancavano del tutto. Si può, in questo modo, ottenere una graduale trasformazione dello spettro primitivo in quello dell'arco ordinario.

Se invece di far decrescere la capacità, s'introducono in serie col condensatore dei rocchetti dotati di induttanza successivamente crescente, si ottiene una trasformazione analoga, ma in modo più brusco; e basta l'aggiunta di induttanze assai piccole, per indebolire lo spettro a righe nel modo stesso in cui lo indebolisce una grande diminuzione della capacità, o per sostituirlo totalmente col noto spettro dell'arco. È questo lo spettro, che, salve lievi differenze, mostra in generale l'arco cantante ordinario.

Che lo spettro a righe, di cui sopra è parola, coincida veramente, almeno in tutte le sue parti essenziali, con lo spettro della scintilla condensata, ho potuto accertare, sia confrontando direttamente il primo spettro con quello di una scintilla prodotta fra i medesimi pezzi di carbone, per mezzo di due bottiglie di Leyda caricate da un rocchetto di induzione, sia misurando le lunghezze d'onda delle singole righe, sulle fotografie che, in buon numero, ho ottenute.

Ho riconosciuto in tal modo, moltissime righe dell'azoto e dell'ossigeno, alcune righe del carbonio, fra le quali brillantissima la 4267, prima riga che si presenta impiegando piccole capacità; ed ho potuto osservare in alcune righe degli spettri dei metalli, che i carboni contengono come impurezze, quei cambiamenti d'intensità che caratterizzano il passaggio dello spettro d'arco a quello di scintilla.

Ho cercato anche di investigare l'andamento dei principali elementi elettrici del fenomeno, con la speranza di poter chiarire il meccanismo che determina la trasformazione spettrale sudetta. Mi riservo di far conoscere presto, e con sufficiente ampiezza, gli studii fatti ed i risultati ottenuti, insieme con qualche considerazione che essi mi hanno suggerita.

Chimica. — *Sui ferronitrososolfuri* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella mia prima comunicazione sui sali di Roussin ⁽²⁾, io sostenni che con grande probabilità questi fossero sali ferrici, e che in essi il gruppo nitrosilico agisse con una valenza alogenica, e appartenesse all'acido iponitroso: basandomi su di una nuova scissione che mi condusse ad iponitrito di argento. In una seconda Nota ⁽³⁾ osservai che data la mancanza di certe proprietà riducenti nell'acido iponitroso, come avevo accertato, rispetto all'ione ferrico, il problema della costituzione dei nitrososolfuri si presentava sotto un aspetto nuovo. Il potere riducente, da me notato, dei sali di Roussin rispetto ai sali ferrici, in ambiente acido, quando si agisca eliminando lo solfo sotto forma di solfuro insolubile, assumeva un'importanza speciale, per le deduzioni che se ne potevano trarre sulla costituzione dei nitrososolfuri. E, come allora mi ero proposto, ho proseguito lo studio quantitativo della scissione, degl'eptanitrososolfuri con i sali di argento, in mezzo acido.

Fin da quando si riconobbe per opera di Pavel l'esistenza di un radicale acido, di un anione complesso, nei sali di Roussin, molti autori supposero che nei nitrososolfuri l'aggruppamento NO fungesse da monovalente. Dallo stesso Pavel ⁽⁴⁾; da Michaelis ⁽⁵⁾ che ammise pure il ferro allo stato trivalente; e più modernamente anche da Marie e Marquis ⁽⁶⁾. Tutti si basarono però su pure considerazioni formali, senza alcun dato sperimentale; e tanto meno distinsero se l'aggruppamento nitrosilico supposto monovalente appartenesse all'acido iponitroso, HON:NOH , o se esistesse in una forma propria, caratteristica, dei nitrososolfuri. Tutti gli autori furono concordi nell'ammettere che il solfo agisse, da bivalente, come nei solfuri comuni. A questa ipotesi conducono: la facile formazione di acido solfidrico per trattamento con acidi; la formazione di solfuri dei metalli pesanti per doppio scambio, in ambiente e acido e alcalino; le relazioni degli eteri, nella serie tetra, con i solfuri organici ⁽⁷⁾. Infine la funzione bivalente del solfo nei tetranitrososolfuri è pure illustrata dalle analogie fra i due tipi ⁽⁸⁾:



(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVI (1907), pag. 542.

(3) Ibidem, pag. 658.

(4) O. Pavel, Berichte, XV (1882) II, pag. 2600.

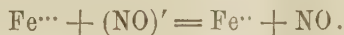
(5) Michaelis, Graham-Otto Lehrb. der anorg. Chemie, vol. IV, 1, pag. 728 (5ª ediz.).

(6) Comptes Rendus, 122, (1896), pag. 137.

(7) O. Pavel, loc. cit., pag. 2609.

(8) R. A. Hofmann O. F. Wiede, Zeit. anorg. Chemie, 8 (1895), pag. 318.

Il punto più saliente del problema della costituzione dei nitrososolfuri è quello della funzione dei gruppi nitrosilici: anche ammesso che i quattro atomi di ferro dell'eptanitrososolfuro $RFe_4S_3(NO)_7$ siano ferrosi, costituendo essi con l'atomo metallico R, monovalente, un complesso di nove valenze positive, e potendo il solfo saturarne solo sei, le altre tre dovranno essere saturate dall'aggruppamento $(NO)_7$. Io ho dimostrato che questo gruppo può produrre acido iponitroso; ma anche in condizioni opportune con un eccesso di un sale ferrico, sette molecole di biossido di azoto ⁽¹⁾. Tutto ciò fa ritenere che in realtà ossigeno ed azoto siano collegati atomo ad atomo: ma quei gruppi nitrosilici che esercitano una valenza alogenica, $(NO)'$, per produrre biossido di azoto devono subire un'ossidazione, così si spiega l'ufficio dell'eccesso di sale ferrico occorrente, secondo l'equazione:



Una tale ossidazione non la patisce l'acido iponitroso: qui si presenta la quistione principale, dell'azoto, nei sali di Roussin. Si devono ammettere aggruppamenti NO monovalenti capaci di generare iponitriti e di ridurre i sali ferrici a ferrosi. Dal grado di ossidazione degli atomi di ferro dipende solo il numero dei gruppi nitrosilici che agiscono da monovalenti: nel caso che tutti quattro gli atomi di ferro sieno ferrici, tutti sette avranno una funzione analoga. Io ho supposto che i nitrososolfuri fossero sali ferrici, escludendo che in essi fossero contenute delle molecole di biossido di azoto di addizione, come altrimenti si dovrebbe ammettere. Già in via assoluta si deve riconoscere, che il ferro sia per lo meno in parte trivalente: gli eptanitrososolfuri con i cianuri metallici producono nitroprussati; con la fenilidrazina, riducente, ossido ferrico. Ma resistono all'idrossilamina, all'idrazina, a molti riduttori ⁽²⁾: e la fenilidrazina conduce ad ossido ferrico e all'etere $(C_6H_5)_2Fe_2S_2(NO)_4$. L'aggruppamento tetra si ottiene comunemente da quello epta per azione degli alcali a caldo, ciò che rende molto probabile che esso sia completamente ferrico.

Recentemente I. Bellucci e P. De-Cesaris ⁽³⁾ ammisero che i sali di Roussin fossero in gran parte ferrosi, basandosi su di un confronto istituito, fra il loro comportamento con l'acido cloridrico e quello dei solfosali ferrosi e ferrici ordinari. Il solfuro ferrico produce sale ferroso, deponendo solfo, riducendosi il ferro a ferroso: nei sali di Roussin si ha solo un lieve deposito di solfo. Ma in tutto questo confronto non si tenne conto dell'azoto,

⁽¹⁾ Cambi, loc. cit., pag. 547.

⁽²⁾ I. Bellucci e P. De-Cesaris, questi Rendiconti, vol. XVI, pag. 741.

La resistenza ai riduttori non contraddice l'ipotesi che i sali di Roussin siano completamente ferrici. Ammettendo che anche solo in parte essi siano ferrici, bisogna riconoscere che in realtà il ferro trivalente in essi contenuto resiste ai riducenti.

⁽³⁾ Loc. cit.

e delle proprietà riducenti dei gruppi nitrosilici contenuti nei nitrososolfuri: l'idrogeno solforato potrà sfuggire riducendo solo una parte del ferro ⁽¹⁾. Tali proprietà riducenti risultavano da una mia esperienza descritta nella mia prima Nota ⁽²⁾. Facendo agire il sale potassico di Roussin, su di un eccesso di solfato di argento a caldo, in ambiente acido, io notai la formazione completa di solfato ferroso in soluzione: precipitando il solfo come solfuro di argento. Dunque escludendo l'azione riducente dell'idrogeno solforato.

Ho ripetuto queste esperienze, seguendo il processo quantitativamente. Ponendo in un palloncino un eccesso di solfato di argento con acido solforico diluito; scacciata l'aria per ebollizione in corrente di anidride carbonica, ho fatto sgocciolare a caldo la soluzione del nitrososolfuro $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$, preparato e purificato con i metodi ben noti. Durante la reazione ho fatto gorgogliare nel liquido rapidamente anidride carbonica; infine ho riscaldato all'ebollizione per scacciare gli ossidi di azoto formatisi. Nel liquido filtrato, per togliere qualsiasi influenza del solfuro di argento, che però ho notato essere trascurabile in molti casi, ho dosato il ferro con il permanganato. Espongo qui i risultati di alcune delle esperienze seguite:

I. gr. 0,4188 di nitrososolfuro hanno consumato gr. 0,02267 di ossigeno.

II. gr. 0,4972 di nitrososolfuro hanno consumato gr. 0,02696 di ossigeno.

Calcolando come ferro, ferroso, per ogni molecola $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$ corrispondono:

I. ad atomi di ferro 3,97; II. ad atomi di ferro 3,98.

La riduzione del ferro può considerarsi quindi quantitativa. Ho anche notato facendo avvenire la reazione in maniera più tumultuosa, variando la temperatura, l'acidità, che il ferro poteva in alcuni casi subire una riduzione parziale: questo riprova che una gran parte dei gruppi nitrosilici, monovalenti, può sfuggire nel doppio scambio all'ossidazione e generare acido iponitroso, che produrrà nelle mie esperienze protossido di azoto ⁽³⁾.

Ma il potere riducente dei gruppi NO dei nitrososolfuri si manifesta in modo anche più caratteristico. Facendo reagire un'eptanitrososolfuro su un eccesso di solfato ferrico e di solfato di argento in presenza di acido solforico, si

(¹) I tetranitrososolfuri producono con acido cloridrico soluzioni limpide (Bellucci e De-Cesaris, ibidem) quindi l'idrogeno solforato sfugge senza venire menomamente ossidato. Si dovrebbero altrimenti considerare i tetranitrososolfuri come sali puramente ferrosi: ma essi generano in ambiente lievemente acido gl'eptanitrososolfuri, che contengono indubbiamente del ferro ferrico. L'azione degli acidi, come dimostrano le mie esperienze, può favorire solo la riduzione del ferro.

(²) Loc. cit., pag. 547.

(³) Ho osservato talvolta a freddo, in queste misure, separazione di argento metallico, ma ho constatato che era dovuta all'azione del solfato ferroso formatosi su quello d'argento.

ha uno svolgimento quantitativo di biossido di azoto, con formazione di sette atomi ferrosi per ogni molecola di sale; e si produce solfuro di argento.

Ho fatto agire come nelle esperienze su descritte l'eptanitrososolfuro $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$, su la miscela di solfato di argento, di solfato ferrico, preparato esente da acido nitrico e da sale ferroso, e acido solforico diluito. Oltre il sale ferroso formatosi, ho dosato anche il solfuro di argento, per controllo: riassumo alcuni risultati delle molte esperienze seguite.

- I. gr. 0,1800 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,01696 di ossigeno.
- II. gr. 0,2236 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,02105 di ossigeno.
- III. gr. 0,2060 di eptanitrososolfuro consumarono gr. 0,01997 di ossigeno, e dettero gr. 0,2614 di solfuro di argento.

Per ogni molecola $KFe_4S_3(NO)_2 \cdot H_2O$

	I.	II.	III.
atomi di ferro	6,91	6,90	7,10
atomi di solfo	—	—	3,00

Ho ripetuto i dosaggi di biossido di azoto ⁽¹⁾, e usando sali purissimi ho ottenuto risultati esattamente quantitativi; per controllo ho dosato il ferro ferroso formatosi in soluzione ⁽²⁾.

I. gr. 0,1169 di nitrososolfuro fornirono cc. 33,0 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e alla temperatura di 16°.

II. gr. 0,1212 di nitrososolfuro fornirono cc. 33,2 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e alla temperatura di 8°.

La soluzione da cui si era svolto il gas ha consumato gr. 0,01152 di ossigeno.

Calcolando sette atomi di ferro per ogni molecola $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$

	I.	II.
NO in cento parti, calcolato 35,82 trovato	35,69	35,62
Fe in cento parti, calcolato 66,63 trovato	—	66,35

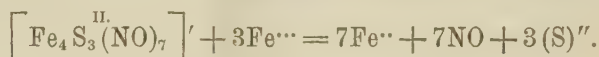
Il gas misurato veniva completamente assorbito dalla soluzione di solfato ferroso.

Per mettere ancora in evidenza l'ufficio del solfato ferrico ho dosato il gas che si svolge quando si faccia reagire il sale di Roussin sul solo solfato di argento. In questa reazione col nitrato di argento io ho isolato, l'anno scorso, iponitrito di argento, quindi si deve svolgere protossido di azoto sotto

⁽¹⁾ Loc. cit., pag. 547.

⁽²⁾ I dosaggi di biossido di azoto vennero eseguiti con un apparecchio Schulze-Tiemann munito di canna a mercurio. Il nitrososolfuro veniva introdotto lentamente per mezzo di un imbuto a rubinetto affilato a punta capillare, alla temperatura di 40°-50°.

l'azione dell'acido solforico ⁽¹⁾. In questo caso il gas sarà un miscuglio di biossido e di protossido di azoto, essendo il ferro ferrico in difetto. Il volume del gas svoltosi era infatti molto inferiore alla quantità calcolata come biossido di azoto. La diminuzione di volume è resa tanto più notevole per la solubilità del N₂O nell'acqua, è variabile a seconda delle condizioni di esperienza: il gas svolto viene assorbito solo in parte dalla soluzione di solfato ferroso. Tutto ciò riconferma che la produzione di sette molecole di NO è necessariamente collegata con la formazione di sette ioni ferrosi. La reazione che il complesso delle mie misure nettamente definiscono, può essere rappresentata, prescindendo anche da ogni ipotesi sul grado di ossidazione del ferro degl'eptanitrososolfuri nella maniera seguente:



Evidentemente nella mia ipotesi tutti sette gli atomi di ferro verrebbero ridotti dai sette gruppi (NO)'.

È notevole l'azione del solo solfato rameico confrontata con quella del solo solfato di argento; facendolo agire nelle stesse condizioni in soluzione debolmente acida.

Gr. 0,1224 di eptanitrososolfuro potassico dettero cc. 34,0 di biossido di azoto a mm. 758 di pressione e a 11°.

NO per cento calcolato 35,82 trovato 35,73.

E ho ottenuto in numerose prove sempre risultati quantitativi. In questo caso l'ossidante deve essere il rame stesso, che come solfuro passa facilmente a rameoso ⁽²⁾, e si avrà oltre la reazione:



Tutto quanto ho esposto riconferma che nei sali di Roussin non è contenuto il residuo dell'acido iponitroso (ON:NO)''; bisogna ammettere in essi un'altra forma di aggruppamento (NO)', monovalente, capace di partecipare, anche contemporaneamente, a due reazioni: generare acido iponitroso da un lato, e dall'altro, sotto l'azione di ossidanti diversi produrre biossido di azoto. L'ipotesi più semplice sarebbe ammettere un aggruppamento nitrosilico analogo a quello dei nitrosoderivati, R.NO, della chimica organica: ma i nitrososolfuri presentano grande resistenza a numerosi reattivi che facilmente agiscono su quelli. Tale resistenza potrebbe forse paragonarsi alla stabilità dei nitriti cobaltici complessi. In tale ipotesi i nitrososolfuri sarebbero derivati dalla diossiammoniaca; che produce per polimerizzazione acido ipo-

⁽¹⁾ Per la scissione $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_2 = \text{H}_2 \text{O} + \text{N}_2 \text{O}$.

⁽²⁾ Brauner, Chem. News, n. 74, 99.

⁽³⁾ Questa è un'antica esperienza di Roussin. Annales, 52 (3) (1858), 291.

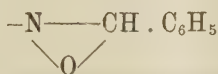
nitroso, e forse possiede, come accennano le riduzioni compiute da certi corpi che cedono il nitrossile, un potere riducente notevole.

La stranezza e la caratteristica dei ferronitrososolfuri risiede nella forma speciale di combinazione dell'azoto, che in essi esiste. Lo studio di questo tipo di combinazione inorganica dell'azoto, che le mie esperienze hanno messo in evidenza, io intendo proseguirlo: sia cercando di porre in maggior luce l'aggruppamento (NO)' nei nitrososolfuri in genere, e nei composti affini; sia cercando di estendermi ad altri composti del ferro, come di altri elementi (¹).

Chimica. — *Azione della Idrossilammina libera sulla Santonina* (²). Nota di LUIGI FRANCESCONI e GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Nella precedente Nota furono descritti i composti che si ottengono per azione dell'idrossilammina sulla santonina; nella presente riportiamo i primi risultati dello studio di essi.

Come E. Bamberger e L. Rudolf (³) hanno dimostrato, nelle idrossilamminossime i gruppi idrossilamminici si combinano con la benzaldeide e danno il benzalderivato della formola



e tanto i suddetti quanto i gruppi ossimici reagiscono con il cloruro di benzoile e danno i benzoilderivati. Noi abbiamo perciò sottoposto all'azione di questi reattivi i nostri prodotti al fine di dimostrarne la costituzione.

SANTONINIDROSSILAMMONIO-IDROSSILAMMINOSSIMA.

Benzalderivato.

Si sospendono g. 2 di santoninidrossilammonio-idrossilamminossima in poco alcool metilico, si porta all'ebollizione e si va aggiungendo a poco a poco benzaldeide fino a che non si ha soluzione limpida. A questo modo s'impiega, rispetto alle quantità equimolecolari, un eccesso di benzaldeide.

(¹) Ho scelto il nome di nitrososolfuri, in luogo di quello di nitrosolfuri, per lo stato di riduzione in cui si trova l'azoto del gruppo NO di questi corpi rispetto a quello dei nitroprussati.

(²) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Cagliari.

(³) Berichte XL, pag. 2236.

Dopo un paio d'ore di riscaldamento si forma, a un tratto, un precipitato bianco cristallino che non aumenta di volume per ulteriore riscaldamento. Raccolto alla pompa e lavato con alcool metilico e con etere si presenta in cristallini frammentati microscopici e pesa gr. 1,9. È pochissimo solubile nei comuni solventi. Cristallizza lentamente dall'alcool assoluto o dall'etere acetico in prismetti corti e grossi. Seccato sull'acido solforico non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100°. A 170° comincia a contrarsi, a 171°-171°,5 si decompone rapidamente, lasciando un residuo bianco.

I ^a sostanza	g. 0,1536; CO ² g. 0,3450; H ² O g. 0,1174.
II ^a "	g. 0,2620; CO ² g. 0,5892; H ² O g. 0,1810.
III ^a "	g. 0,1970; N cc. 15,9; 23°; 760 mm.

	Trovato %			Calcolato per C ²² H ³¹ O ⁶ N ³
	I	II	III	
C	61,2	61,3	—	60,90
H	8,4	7,67	—	7,2
N	—	—	9,09	9,7

Questo prodotto si scioglie in piccola quantità in acqua fredda: la soluzione si colora in violaceo con cloruro ferrico. Fatto bollire lungamente con acqua, al contrario di quanto si osserva per la sostanza madre, rimane inalterato.

Per azione del cloruro di benzoile, con il metodo di Schotten-Baumann, si ottiene dalla santoninidrossilammonio-idrossilamminossima il benzoilderivato della idrossilamminossima β , che sarà in sèguito descritto.

SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA β .

Benzalderivato.

Grammi 2 d'idrossilamminossima β si fanno bollire in alcool assoluto insieme con benzaldeide in quantità eccedente sull'equimolecolare. A poco a poco si ha soluzione. Raffreddando, dopo alcune ore di riscaldamento, non cristallizza nulla e così pure in seguito a concentrazione. Allora si aggiunge acqua, che determina la precipitazione di un olio rossastro, e si sbatte il tutto con etere. Nello strato eterico si separa una massa bianca cristallina che viene spremuta e lavata alla pompa. Si hanno così g. 1,8 di un prodotto solubilissimo in alcool metilico, alcool etilico ed etere acetico, alquanto meno solubile in etere. Da tutti questi solventi cristallizza in tavolette rettangolari, incolori, trasparenti, che all'aria però divengono opache e tenute a 100° rigonfiano rapidamente, perdendo solvente di cristallizzazione. Portato a peso costante, questo prodotto a 140° comincia a svolgere bollicine gassose e a

poco a poco, fra larghi limiti di temperatura, si trasforma in un olio giallastro che resta aderente alle pareti del tubicino per punti di fusione.

I^a sostanza g. 0,1884; CO² g. 0,4732; H²O g. 0,1242.

II^a " g. 0,1974; N cc. 14; 23°; 762 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ²² H ²⁶ O ⁴ N ²
C	68,49	69,08
H	7,3	6,8
N	8,0	7,33

Bensoilderivato.

Si prepara mediante il processo di Schotten-Baumann; cioè g. 1 d'idrossilamminossima β sciolto in soda, si agita con cloruro di benzoile in quantità eccedente sul calcolato di due molecole per una di composto: si nota un leggero sviluppo di calore e si forma un grumo pastoso. Per purificare il prodotto, il modo migliore è di sciogliere il grumo suddetto in alcool e addizionare poi la soluzione con acqua: si ha così un precipitato polverulento che si sbatte con carbonato sodico per liberarlo dall'acido benzoico. Il residuo (g. 0,8) si cristallizza più volte dall'alcool metilico, dov'è discretamente solubile, e allora si presenta in bei prismetti duri, incolori, lucenti, che a 180° cominciano a divenir bruni, e a 184° fondono decomponendosi. Il composto si analizza dopo averlo tenuto nel vuoto sino a peso costante.

I^a sostanza g. 0,1570; CO² g. 0,3966; H²O g. 0,0922.

II^a " g. 0,2176; N cc. 11; 23°; 750 mm.

	Trovato %	Calcolato per C ²⁹ H ³⁰ O ⁶ N ²
C	68,88	69,3
H	6,5	6,0
N	5,62	5,57

SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA α .

Benzalderivato.

Grammi 1 (1 mol.) sciolti a caldo in alcool a 96° si tengono un'ora su b. m. a ricadere insieme con g. 0,72 (2 mol.) di benzaldeide. Con il raffreddamento cristallizzano ciuffi di prismetti incolori trasparenti, i quali all'aria divengono opachi. Il prodotto vien purificato per cristallizzazioni ripetute dall'alcool acquoso nel quale è facilmente solubile a caldo, molto meno a freddo. Fonde, allora, a 217° con sviluppo di bollicine gassose. Portato a peso costante viene analizzato.

Sostanza g. 0,2084; N cc. 14,9; 28°,5; 750 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C^{22}H^{26}O^4N^2$
N	7,71	7,34

Non riduce il liquido* di Fehling a freddo neppure dopo lungo tempo.

Acido santoninico della santonin-idrossilamminossima α .

Se si scioglie la santoninidrossilamminossima α , in soda a freddo e si aggiunge poi alla soluzione una quantità d'acido cloridrico corrispondente alla base impiegata, entro qualche ora cominciano a separarsi delle rosette formate di cristalli in tavole rettangolari, incolori, trasparenti. Il prodotto così ottenuto, ricristallizza allo stesso modo dall'acqua bollente; è pochissimo solubile nei solventi organici. Seccato su acido solforico nel vuoto, dove raggiunge assai lentamente il peso costante, dà all'analisi:

I^a sostanza g. 0,1924; CO² g. 0,4012; H²O g. 0,1413
 II^a " g. 0,1462; N cc. 12; 26°; 760 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C^{15}H^{24}O^5N^2$
C	56,86	57,6
H	8,1	7,7
N	9,0	8,9

Per riscaldamento a 100°, si disidrata con molta lentezza; portato, però, alla temperatura di 140° svolge acqua tumultuosamente e lascia un residuo bianco, solido, il quale si decompone poi a 230° circa. Questo residuo sciolto nell'acqua bollente cristallizza con il riposo nella forma caratteristica dell'idrossilamminossima α . La soluzione acquosa del composto che descriviamo ha reazione fortemente acida; riduce lentamente il liquido di Fehling a freddo, rapidamente a caldo; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO SULLE SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIME.

1°. *Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima.* L'acido cloridrico diluito, agisce su di essa a freddo provocando subito separazione d'idrossilammina. Per aggiunta di carbonato sodico alla soluzione acida precipita l'idrossilamminossima β .

Una soluzione acquosa del sale suddetto, addizionata con qualche goccia d'acido cloridrico, dopo pochi minuti d'ebollizione separa un precipitato risultante d'un miscuglio di santonina, santoninidrossilamminossima β e santoninossima.

2°. *Santoninidrossilamminossima β .* Trattata a freddo con acido cloridrico diluito si scioglie. Dalla soluzione lasciata a sè alla temperatura am-

biente, anche dopo molto tempo, riprecipita con carbonato sodico in gran parte inalterata.

A caldo, per ebollizione prolungata, la soluzione acida dà, santoninossima e santonina.

3°. *Santoninidrossilamminossima α*. Solubilissima in acido cloridrico, a cui cede facilmente a freddo idrossilammina. Le soluzioni cloridriche col tempo depositano aghetti bianchi riuniti in ciuffetti, che si decompongono a 200°-201°; non abbiamo ulteriormente verificato a causa della piccola quantità di tale prodotto disponibile, se si tratti o meno di un miscuglio dei prodotti di decomposizione dell'idrossilamminossima α.

La soluzione di questa sostanza in acido cloridrico diluito 1 a 20, dopo mezz'ora di riscaldamento a b. m. deposita santonina. Le acque madri portate a secco lasciano un residuo egualmente formato di santonina.

La santoninidrossilamminossima α si decompone per mezzo dell'acido cloridrico assai più facilmente dell'isomero.

Ossidazione delle santoninidrossilamminossime.

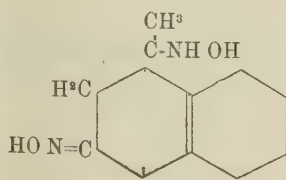
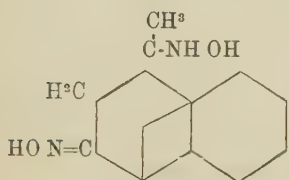
Se si fa bollire una soluzione in acqua, o cloroformio, o alcool metilico della santoninidrossilamminossima α in presenza d'un eccesso di ossido di mercurio precipitato di recente, questo vien ridotto energicamente e la soluzione si colora prima in giallo chiaro e poi sempre più intensamente fino a giallo rossastro.

Adoperando come ossidante il miscuglio cromico non si osserva una colorazione diversa.

Analogamente si comporta, nelle stesse condizioni, la santoninidrossilamminossima β.

I risultati di queste ricerche ci permettono soltanto alcune osservazioni.

Le formole che rappresenterebbero la santonina, tanto quelle con due doppii legami, che l'altra con un solo doppio legame e un ciclo polimetileno, si accordano con la formazione dei composti idrossilamminici, poichè, secondo la regola di Harries, contengono tutte il doppio legame adiacente al carbonile. Dato in oltre che il gruppo NH OH va in posizione β rispetto al CO risulterebbero sia dalla formola di A. Angeli e L. Marino, sia da quella di G. Bargellini, delle ossime-idrossilammine terziarie:



le cui proprietà caratteristiche, cioè riduzione del liquido di Fehling (a caldo, non a freddo), rigenerazione dell'ossima con acido cloridrico diluito, se non corrispondono del tutto a quelle dei composti da noi ottenuti (poichè l' α - e la β idrossilamminossima riducono lentamente a freddo il Fehling; e con acido cloridrico diluito la α a caldo dà santonina, la β a freddo rimane inalterata e a caldo dà l'ossima e la santonina) non presentano tuttavia tali differenze da basarci una diversità di struttura.

Però una proprietà caratteristica delle ossime-idrossilammine terziarie è quella di dare nell'ossidazione con ossido di mercurio (in soluzione alcoolica, o acquosa, ecc.), o con bicromato, ecc. dei composti *nitrosi* i quali allo stato liquido o in soluzione presentano una colorazione azzurra (reazione di Piloty). Così trova Harries per le idrossilamminossime del cicloexenone (¹), del carvenone (²), del 3-5- dimetilcicloexenone (³), del 3 metil- 5- fenil- Δ^2 esenone (⁴), del 3 metil- 5- isopropilcicloexenone (⁵).

Anche le idrossilammine semplici danno i nitrosi colorati in azzurro, così, della serie grassa, la diacetonidrossilammina (⁶) e della serie aliciclica la pulegonidrossilammina, che dà il nitrosomentone (⁷).

Quelle invece aventi l' NH OH attaccato a un carbonio secondario e che riducono già a freddo il Fehling, come ad esempio l'ossiaminocarvosima (⁸), danno per ossidazione un composto non colorato, un'ossima



Evidentemente, neppure un'idrossilammina con NH OH attaccato a un carbonio primario può dare un derivato colorato (⁹).

Al fatto della colorazione azzurra, benchè abbastanza generale, noi non vorremmo dare una soverchia importanza; pur tuttavia si potrebbe trovare una formola (I) che ci andasse d'accordo, pur non essendo in contrasto con

(¹) Berichte 31, 1383.

(²) Loc. cit. 2896.

(³) Berichte 32, 1340.

(⁴) Loc. cit.

(⁵) Loc. cit.

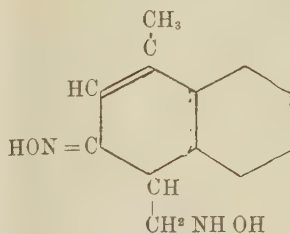
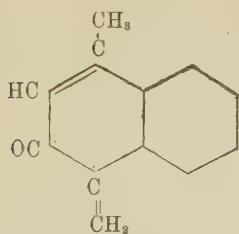
(⁶) Harries e Jablonsky, Berichte 31, 1371.

(⁷) Harries e Roessler, Berichte 32, 3357.

(⁸) Berichte 32 1372.

(⁹) Il canfenone, composto policiclico, pur avendo il carbonile e il doppio legame ciclico adiacenti, non dà un'idrossilamminossima, ma solo un'ossima.

il noto comportamento della santonina. Da tale formola potrebbe derivare un'idrossilamminossima primaria (formola II).



per il colmarsi del doppio legame alifatico, come avviene per il pulegone ⁽¹⁾, contrariamente a quanto ritenevasi prima, che, cioè, soltanto i composti aventi il doppio legame nel nucleo contenente il CO potessero dare le idrossilamminossime, e gli altri, invece, dessero gli idrossilamminchetoni.

E questa formola spiegherebbe ancora un fatto da noi osservato: cioè, che la santonina trattata con acido cloridrico *puro e secco* ne addiziona *due* molecole, come fanno i chetoni aventi *due* doppi legami adiacenti al carbonile, e il composto, se trattato immediatamente con acqua, ridà la santonina ⁽²⁾.

La trasformazione della santonina in desmotroposantonina avverrebbe semplicemente per emigrazione del doppio legame alifatico nell'interno del nucleo in posizione Δ^2 rispetto al CO, come avviene quando dal carvone si origina il carvacrol e fatti analoghi si verificherebbero nella trasformazione della santonina negli acidi santonico foto- e isofotosantonico.

D'altra parte, dalla suddetta formola non potrebbe derivare un prodotto di ossidazione $C^{11}H^{16}O^3$ tipo dialchilmalonico, cioè con due carbossili attaccati ad un medesimo atomo di carbonio, ma potrebbe darsi che l'accumulo di molti carbossili in una molecola faciliti l'eliminazione dell'anidride carbonica, così da non essere necessario, perchè ciò avvenga, che due di essi siano attaccati a un medesimo atomo di carbonio ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Semmler Berichte, 38, 146.

⁽²⁾ L'acido santonico e la desmotroposantonina non addizionano acido cloridrico.

⁽³⁾ Nel mentre si sta correggendo la stampa della presente pubblicazione, riceviamo una breve Nota di G. Bargellini e G. Cialdini (Rendiconti della Società chimica di Roma, vol. VI, n. 2), nella quale gli autori dicono di aver ottenuto l'acido dichetonico ($C^{15}H^{20}O^7$) di A. Angeli e L. Marino, facendo agire un eccesso di ozono sulla santonina.

Noi dobbiamo convenire nella opinione espressaci per lettera dagli egregi autori, che tal fatto parla molto a favore della formola proposta da Angeli e Marino per la santonina; tuttavia continueremo le nostre ricerche per vedere se anche i risultati di questa potranno con la suddetta formola mettersi d'accordo.

Chimica. — *Osservazioni ad una Nota « Sulla natura del ioduro d'amido »*. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel fascicolo del 25 novembre u. s. della Zeitschrift für Anorganische Chemie (vol. 56, pag. 209) comparve una Nota di M. Katayama in cui si rende conto di esperienze eseguite nel 1902 nel Laboratorio Chimico dell'Università di Tokio, allo scopo di risolvere la questione: se l'ioduro di amido sia un composto d'addizione oppure una soluzione del iodio nell'amido. Poichè io pure mi occupai, con B. Savarè, dell'argomento ⁽¹⁾, giungendo a risultati sperimentali che conducevano ad ammettere la formazione di un composto, e poichè l'autore citato trae dalle sue esperienze conclusione diversa, così credo necessario fare alcune brevi osservazioni sul lavoro del Katayama, parte delle quali si trova già in germe nel lavoro medesimo, poichè l'autore, ben dotato del senso autocritico, sente da sè il bisogno di fare qualche premessa.

Il Katayama, basandosi su esperienze colorimetriche e facendo variare nelle soluzioni volta a volta uno dei tre componenti: amido, ioduro potassico, iodio, mentre mantiene costanti gli altri due, determina l'influenza di queste variazioni sulla quantità dell'ioduro d'amido formata.

Ammettendo volta a volta che la salda d'amido costituisca una sola fase, oppure due fasi; e che l'ioduro d'amido in soluzione si comporti come una sola fase oppure come due fasi, enuncia i sei differenti casi possibili quando si consideri l'ioduro d'amido come un composto o come una soluzione solida; e procedendo per esclusione, in base ai risultati sperimentali, viene ad ammettere quei soli casi in cui l'ioduro d'amido è considerato come una soluzione di iodio nell'amido.

Ciò posto, le osservazioni che io credo poter fare, sono di carattere pregiudiziale.

In primo luogo è lecito dubitare della validità delle misure colorimetriche; infatti se tali determinazioni quantitative si possono ritenere esatte nel caso di sostanze che si trovano allo stato di soluzione, non mi sembra che altrettanto si possa dire per delle sospensioni, nelle quali la grandezza delle particelle può influire e sulla *qualità* e sulla *quantità* della colorazione. Illustrano assai bene questo fatto le soluzioni colloidali d'oro. Per ciò che riguarda poi in modo speciale l'ioduro d'amido, debbo osservare che la colorazione delle sue soluzioni varia coll'aggiunta di ioduro potassico,

(¹) Questi Rendiconti, 1905, I, 467.

passando per varî gradi dal bleu al rosso violetto; e ricorderò che, in base ad alcune esperienze (Nota citata, pag. 474) si deduceva che tale variazione di colore era da attribuirsi, piuttosto che ad una variazione di composizione, al variare della grandezza delle particelle sospese.

In secondo luogo, l'autore determina dei coefficienti di ripartizione dello iodio fra soluzioni di ioduro d'amido e tetracloruro di carbonio; le deduzioni che si possono fare da tali coefficienti di ripartizione, e che si sono fatte in altri casi con vantaggio per scoprire l'esistenza di ioni complessi o di composti labili ⁽¹⁾ sono valide quando si possa applicare la regola delle fasi.

Trattandosi di soluzioni colloidali questo non è lecito; non siamo finora autorizzati nè a considerare una sospensione come una fase unica, nè a considerarla come formata da due fasi; e neppure ad ammettere che i corpi amorfi, sia pure sotto forma di minutissime particelle sospese, possano dare col solvente delle soluzioni *sature*, nel senso attribuito a questa parola pei corpi cristallini.

È superfluo ricordare qui come tutte le deduzioni di Gibbs si basino sulla eliminazione dei coefficienti derivanti dalla tensione superficiale; coefficienti che se tendono ad annullarsi per le soluzioni dei corpi cristalloidi, debbono avere una influenza notevole per le soluzioni colloidali ⁽²⁾. Veramente, il comportamento delle soluzioni colloidali venne ravvicinato per esperienze recenti a quello delle vere soluzioni: cariche elettriche delle particelle sospese, conduttività, pressione osmotica ⁽³⁾, furono accertate per le sospensioni; ma ciò non dice ancora nulla per ciò che riguarda l'applicabilità della regola delle fasi. Inoltre, risolto che fosse il problema per un dato colloide, non si sarebbe forse autorizzati a generalizzare.

Le stesse obiezioni per ciò che riguarda l'applicazione della regola delle fasi sono da farsi per le deduzioni teoretiche che l'autore trae dai suoi risultati sperimentali. Per queste ragioni, in base alle esperienze mie e di Savarè, le quali prescindono da quei pericolosi compromessi di cui si è parlato, conservo ancora l'opinione che l'ioduro d'amido sia un composto d'addizione; la medesima convinzione ebbe ad esprimere recentemente A. Skrabal ⁽⁴⁾ portandovi in appoggio argomenti di carattere puramente chimico.

⁽¹⁾ Noyes e Seidensticker, Centralblatt, 1898, II, 1164.

⁽²⁾ Vedi ad es. i lavori di Quincke riportati nella Allgemeine Chemie der Kolloide (A. Müller), pp. 93, 156.

⁽³⁾ Duclaux, Centralblatt, 1905, II, 594.

⁽⁴⁾ A. Skrabal, *Zur Kenntnis der Unterhalogenigen Säuren und der Hypoalogenite*, Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Wien, 1907, pag. 275.

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di zeoliti presso Montresta.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Zoologia — *Proposta di una nuova classificazione dei piccioni domestici.* Nota di ALESSANDRO GHIGI, presentata dal Socio CARLO EMERY.

Le ricerche sulla ereditarietà dei caratteri e sul meccanismo delle variazioni, hanno da qualche anno a questa parte ripreso ad appassionare i cultori di zoologia, non solo per l'importanza di tali questioni dal lato strettamente scientifico, ma anche per quella che esse presentano dal lato zootecnico e sociale.

Ne abbiamo un esempio nei lavori di Davenport, di Cuénot, di Bateson, di Castle, di Whitman ed altri, i quali hanno preso per materiale di studio mammiferi ed uccelli domestici, sui quali è più facile sperimentare. Non v'ha dubbio che il piccione per la estrema varietà di caratteri morfologici e fisiologici, trasmissibili per eredità, è uno degli animali che maggiormente si prestano a simili studî. Ma il piccione domestico non conta meno di duecento razze, sottorazze e varietà, che è necessario conoscere a fondo, quando si vogliano prendere come soggetto di studî biologici. Disgraziatamente lo studio sistematico dei piccioni, dopo quello mirabile del Darwin ⁽¹⁾, è stato fatto da persone assolutamente digiune del metodo sistematico, cosicchè le classificazioni più recenti sono errate ed inservibili; quella di Darwin poi ha bisogno di essere modificata, in seguito alle aumentate nostre conoscenze e ad una diversa valutazione di certi caratteri, dovuta al fatto che egli in molti casi non ebbe che pelli. Intendo con questa Nota illustrare uno schema di classificazione generale dei piccioni domestici ⁽²⁾, valendomi delle osservazioni raccolte in circa quindici anni di allevamento.

Valore dei caratteri. — Dobbiamo ricercare innanzi tutto quali siano i caratteri proprî a singole e determinate razze, e quali invece possano ma-

(1) The variation of Animals and Plants under Domestication, London, 1868.

(2) La classificazione generale dei piccioni domestici, che illustro con questa Nota, fu già presentata da me al Congresso zoologico internazionale in Boston, nella seduta del 21 agosto 1907 della sezione sistematica.

nifestarsi frequentemente ed in modo da essere considerati come espressione di variazioni individuali nell'ambito di una sola razza o tutt'al più come caratteri di varietà.

In primo luogo discuterò il valore del colorito. I colombicultori modenesi, maestri nell'arte di produrre innumerevoli varietà di colore, considerano quattro mantelli e cioè il bigio a verghe nere, il nero, il rosso ed il giallo come colori di base, poichè dall'incrocio di questi secondo regole determinate, hanno potuto ottenere tinte miste di tali mantelli: il primo, cioè il bigio a verghe nere può ritenersi come fondamentale giacchè appartiene alla *Columba livia*; degli altri il nero può riferirsi a melanismo, il rosso ad eritrisimo ed il giallo ad isabellismo; aggiungeremo il bianco, che può riferirsi all'albinismo. Tutte modificazioni di colorito frequenti in molte specie di uccelli selvatici.

I colori basici del piccione si rinvencono in tutte quante le razze domestiche; dal bagadese al cravattato, dal gozzuto al capitombolante, dal viaggiatore al piccione da carne, quasi tutte le sottorazze e varietà contano esemplari di quei colori. Non solo; la grande maggioranza delle razze a disegno, nelle quali a corpo bianco si sovrappongono testa, ali, parzialmente o totalmente, e coda colorate, oppure la condizione inversa, possono comparire indifferentemente il rosso, il nero, il giallo ed il cenerino. Da genitori dello stesso colore nascono frequentemente figli di colore diverso, mentre da genitori di colore diverso si ottengono soggetti dell'uno o dell'altro colore, raramente di tinta combinata.

Darò qualche esempio. In un allevamento di colombi svizzeri neri a spalle bianche, proseguito per molte generazioni in casa mia, apparvero ad un certo punto parecchi soggetti i quali, pur mantenendo la perfezione del disegno, avevano il corpo rosso.

Attualmente io allevo da cinque o sei anni il Bagadese a becco ricurvo, noto col nome di Bagadese di Norimberga; i progenitori acquistati a Parigi, sono neri; nella prima generazione ho avuto alcuni soggetti bigi, nella seconda ne ho avuti dei rossi. Risultati simili ho ottenuto nell'allevamento dei pavoncelli, dei cravattati cinesi e di altre razze.

Restano pertanto destituiti di fondamento i risultati contrarii alla legge di Mendel, che il Loisel ⁽¹⁾ ha creduto poter dedurre dalla osservazione dei piccioni viaggiatori contenuti nelle colombaie militari; bisognerebbe selezionare per varie generazioni soggetti del medesimo colore, e soltanto dopo aver compiuto questo lavoro preliminare, si potrebbe attribuire un valore positivo o negativo ai risultati dell'incrocio.

Concludendo, noi abbiamo a che fare in tutti questi casi con razze poli-

(1) *Recherches de statistique sur la descendance des Pigeons voyageurs* (Assoc. franç. avanc. Sc., 32^a sess. 1904).

cromiche, nelle quali il colorito non ha alcuna importanza come carattere di classificazione.

Vi sono peraltro razze caratterizzate da colori determinati e fissi, ed altre nelle quali il policromismo è parziale. Ho citato il caso del colombo svizzero che è nero o rosso, bigio o giallo, a spalle bianche; più precisamente appare bianca tutta l'ala, comprese le scapolari ed eccettuate le primarie. Se si esamina ciascuna penna, si osserva che essa ha bianca soltanto quella parte del vessillo esterno che rimane scoperta, ma tutto il resto della penna è del medesimo colore del corpo, compreso un sottilissimo orlo terminale sul margine esterno, cosicchè il bianco appare compreso in una rete di colore. Abbiamo a che fare in questo caso con una razza parzialmente policromica, nella quale può variare la tinta fondamentale, ma non il bianco che è stabile nella sua distribuzione.

Interessantissimo è il caso del piccione ciuffolotto, noto volgarmente col nome di timpano di Vienna. Il dorso, le ali e la coda sono nere, plumbee, ovvero color di spigo, mentre la testa, il collo e le parti inferiori sono dorate, bronzate, e, nel caso del timpano color di spigo, vinose. La razza è adunque a due colori; può in essa variare l'intensità di ambedue a seconda delle sottorazze, ma la distribuzione delle due tinte sul corpo è costante, come è costante la tinta appartenente all'eritrismo nella porzione anteriore di esso.

Talune razze si possono considerare unicolori: lo *stornello*, nero con verghe bianche ed una fascia bianca sul petto, simile a quella del merlo acquaiolo; il *lunato*, bianco latteo con verghe rosse e mezzaluna dello stesso colore sul petto; il *damasceno*, color d'alluminio con verghe nere ed il *farinoso* dello stesso colore con verghe bianche.

Costante è pure il disegno nelle razze di colore su fondo bianco e viceversa; così la *conchiglia olandese* ha la maschera, le primarie e le timoniere colorate; il *gazzo* di Modena ha l'intera ala di colore, oltre alla maschera ed alle timoniere; lo *scudato* ha tutta l'ala, tranne le primarie, e la *rondinella* tutta l'ala, tranne le scapolari, di colore.

Accertata adunque l'esistenza di due specie ben distinte di variazioni di colore, e stabilito che l'una può considerarsi come accidentale nel gruppo de' caratteri di una razza, mentre l'altra è costante, dobbiamo discutere se, dal punto di vista del valore dei caratteri, quelli di colorito appartenenti a questa seconda specie, abbiano la medesima importanza di quelli concernenti variazioni di forma.

Tutti coloro che si sono occupati dell'argomento, seguendo in questo le orme di Carlo Darwin, rispondono negativamente al quesito. Gli autori infatti attribuiscono poca importanza alle variazioni di colore, sia col riunirle in un'unica razza, sia col distinguere un gruppo di razze che hanno variato poco dalla *Columba livia*, da un altro che ha variato molto. Tali autori

sono dominati dal concetto, o meglio dal preconetto, che le grandi variazioni del piccione siano quelle di forma e si riferiscono unicamente a questa, quando ripetono il vecchio argomento: *se uno zoologo trovasse allo stato selvatico alcune razze di piccioni, come un barbo od un gozzuto, non soltanto le attribuirebbe a specie, ma benanco a generi diversi.*

Ora io voglio mostrare l'opportunità di attribuire il medesimo valore tanto ai caratteri di forma quanto a quelli di colore, purchè, bene inteso, questi siano costanti.

Citerò alcuni esperimenti da me fatti e che possono essere da chiunque controllati o ripetuti.

Premesso che io non credo all'onnipotenza della selezione, la quale se ha condotto la zootecnia moderna a risultati in certi casi veramente ammirevoli, ha spinto in pratica alla degenerazione di molte ottime razze, specialmente di uccelli, ho adottato da molto tempo il sistema di ricorrere alla ricostituzione di certe razze assai pregiate, mediante incrocio.

È molto difficile trovare oggi dei colombi tombolieri a faccia corta, tipo *almond*, a meno di ricorrere ad allevatori inglesi i quali esigono dei prezzi favolosi. Trovandomi in possesso di tre giovani maschi di buon lignaggio, senza la possibilità di ottenere delle femmine, mi sono deciso fino dallo scorso anno ad incrociarli con femmine capitombolanti a faccia lunga: la prima generazione di incroci mi ha dato per risultato dei soggetti intermedi fra i due tipi, con fronte marcatamente ad angolo retto sul becco. Le femmine di questa generazione incrociate coi maschi puri, evitando la consanguineità, mi hanno dato nella seconda generazione dei veri *almonds*, non perfetti come il padre, ma tali da potersi considerare come soggetti di razza pura, non selezionati. Attendo il risultato del terzo incrocio, ma non conservo il minimo dubbio che i soggetti della futura generazione saranno così ben caratterizzati come i vecchi maschi.

Risultati consimili ho ottenuto recentemente nell'allevamento del Bagadese a becco ricurvo e, alcuni anni or sono, in quello del Maltese o colombo gallina e del Cappuccino.

Ho concluso, che *incrociando fra loro due razze di piccioni differenti per caratteri di forma, è possibile, purchè si eviti la consanguineità, riportare la terza generazione allo stesso livello di purezza dei progenitori dell'una o dell'altra razza.*

Il risultato non è precisamente lo stesso, quando si voglia riottenere pura una razza di colore, per mezzo di soggetti incrociati, giacchè almeno quattro generazioni sono necessarie per raggiungere lo scopo. Piccioni a disegno, come i mascherati, alla terza generazione possono dare soggetti di mantello corretto, ma i loro caratteri non sono fissati e molti dei figli presentano macchie irregolari. Negli stornelli, alla terza generazione, la fascia pettorale è incostante; nei timpani il colore dorato o bronzео del capo, del

collo e del petto non è immune da sfumature nerastre; nella porcellana domina una tinta plumbea anzichè argentea. E gli esempî potrebbero moltiplicarsi.

Ne segue che *incrociando fra loro due razze di piccioni differenti per caratteri di colorito, escluse le tinte che si riferiscono ad albinismo, melanismo, eritrismo ed isabellismo, non si può riportare la terza generazione allo stesso livello di purezza dei progenitori dell'una o dell'altra razza.*

Dovendo ora valutare l'importanza sistematica e biologica delle due serie di caratteri, si dirà da molti che il comportamento di quelli di colore di fronte all'incrocio, dimostra che questi sono più instabili, più difficilmente trasmissibili per eredità e perciò meno importanti di quelli di forma.

La lunga pratica nell'allevamento mi ha indotto a considerare le cose nel senso opposto. Innanzi tutto le poche notizie storiche sullo sviluppo delle razze domestiche dei piccioni, non ci consentono di ritenere che talune variazioni di colore siano più recenti di talune di forma. Un mosaico pompeiano del Museo nazionale di Napoli rappresenta dei piccioni con caruncole rosse agli occhi, con piuma di color grigio terreo senza sbarre nere, non riferibile ad alcuno dei comuni colori di base. La *Columba persica* dell'Aldovrandi sembra un piccione interamente color d'alluminio, come il damasceno e la porcellana. Nella collezione ornitologica di Lazzaro Spallanzani a Reggio Emilia, esiste un esemplare perfetto di Satinetta, uno dei piccioni orientali a mantello più complicato ed evoluto. L'indole di questa Nota non mi consente di trattenermi più oltre su questo argomento; basterà che io concluda come a mio avviso *le variazioni di forma sono dovute a mostruosità fissate dalla scelta artificiale dell'uomo, variazioni che abbandonate a sè medesime conducono rapidamente all'estinzione della razza o al suo ritorno verso il tipo primitivo, per opera di una cernita conservatrice. Le variazioni di colore al contrario, hanno dato origine nella grande maggioranza dei casi, a vere e proprie varietà capaci di conservarsi inalterate, quando a mezzo dell'isolamento non abbiano modo di incrociarsi con altre.*

Da quanto ho esposto, appare giustificato il mio concetto fondamentale di attribuire alle, variazioni di colore dei piccioni domestici, un valore tassonomico per lo meno eguale a quello fin qui attribuito soltanto ai cambiamenti di forma.

Nessun valore al contrario sono disposto ad attribuire alla *presenza od assenza di penne ai tarsi ed alle dita*. È vero che il piccione torraiuolo ha le gambe perfettamente nude, ma è altrettanto vero che tutte le razze di piccioni domestici presentano il tipo calzato ed il tipo nudo, e che soltanto il gusto dell'allevatore predilige nella selezione l'uno o l'altro. Anche i piccioni a tarso apparentemente nudo, offrono spesso alle scaglie dei piedi sot-

tili rachidi, le quali rappresentano penne ridotte (¹). Le penne ai tarsi vanno dunque considerate come un acquisto generico del piccione domestico e costituiscono un carattere di importanza tassonomica minima. La stessa cosa deve dirsi per la presenza di un ciuffo di penne rovesciate sull'occipite.

Sono di grande importanza, pari alle variazioni di colore ed a quelle di forma, i cambiamenti della voce in talune razze, le quali come è noto, tubano in maniera completamente diversa dalla *C. livia*.

Fra le variazioni di forma, costituiscono un gruppo naturale per affinità quelle che si riferiscono alla diversa conformazione del capo e del becco, sia questo più lungo o più breve che nel torraiuolo.

I colombi pavoncelli, i gozzuti ed i colombi galline, rappresentano invece altrettante deviazioni speciali dal torraiuolo.

Quadro dei gruppi principali. — Dopo di avere in tal modo discusso il valore dei principali caratteri, trovo opportuno di dare il quadro generale delle razze, che divido in due grandi sezioni, in gruppi e sottogruppi.

HOMAEOMORPHAE	{	<i>mansuefactae</i>	{	<i>saxatiles</i>
		<i>agrestes . . .</i>		<i>albonotatae</i>
				<i>hispidae</i>
		<i>canorae. . . .</i>		<i>tympanicae</i>
HETEROMORPHAE	{	<i>pavonidae</i>	{	<i>ridentes</i>
		<i>gutturiosae</i>		
		<i>elatae</i>		
		<i>fortirostres</i>		
				<i>indicae</i>
		<i>brevirostres .</i>		<i>collares</i>
				<i>cucullatae</i>
				<i>volutantes</i>

Cenni sui caratteri dei singoli gruppi e delle razze principali. —

La sezione *Homaeomorphae* comprende intte le razze che per la struttura anatomica non differiscono in modo essenziale dalla *C. livia* e dalle colombe selvagge in generale. In tal modo, se si potrà provare che i piccioni domestici discendono da più di una specie selvatica, questa prima partizione potrà egualmente sussistere. Le differenze principali riguardano la grandezza, la voce ed il colorito, riferendosi pertanto a caratteri che possono essere generalmente conservati mediante isolamento, allo stato selvaggio, anche nelle loro

(¹) Davies, Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Feder. Morphol. Jahrb. Bd. XIV, 1888.

manifestazioni più estreme. Il gruppo delle colombe *mansuefactae*, comprende una sola razza, ricca di sotorazze locali, tutte considerate come varietà da prodotto. Rappresentano il vero tipo del piccione domestico, assai più grosso della *livia*, con becco lungo e sottile, frequentemente calzato, con o senza ciuffo occipitale: le varietà più note sono il *mondain*, il *romagnolo* ed il *montauban*.

Il gruppo degli *agrestes* è il più ricco e comprende razze di fantasia, alcune delle quali, come il *dorato*, lo *stornello*, il *lunato* ed il *porcellana* non sono tipicamente macchiate di bianco e formano il sottogruppo *saxatiles*; altre, come il *mascherato*, la *rondinella*, la *conchiglia* ecc. sono razze a disegno, nelle quali si avvicendano parti colorate su fondo bianco e viceversa (*albonotatae*). Sono razze che assomigliano alla *C. leuconota* più che alla *livia*. Il sottogruppo *hispidae*, comprende il solo *ricciuto*; colle penne del dorso e delle ali arricciate.

Fra i piccioni canori, vanno distinti i trombettieri (*ridentes*) con vertice liscio e voce simile a quella della tortora d'Egitto, dai tamburi (*tympanicae*), che oltre ad emettere suoni paragonabili a quelli di un piccolo tamburo battuto leggermente, hanno un ciuffo di penne rivolte innanzi, che ricoprono le narici e qualche volta gli occhi.

La sezione *Heteromorphae* comprende invece le razze che hanno acquistato caratteri che non esistono in alcuna specie di colombo selvatico, caratteri fissi ma teratologici, tali nelle varietà più specializzate, da non potersi conservare inalterati allo stato anche soltanto semiselvaggio, perchè nocivi in gran parte alla conservazione dell'individuo e della specie. La coda del pavoncello e la corporatura del romano sono d'impedimento al volo; il becco più breve di quello della *C. livia*, è per molte razze di grave impedimento alla raccolta del cibo; le grandi caruncole sono causa frequente di infezioni e così di sèguito.

Le variazioni anatomiche possono raggrupparsi intorno ai seguenti tipi principali:

1°. Riduzione dell'uropigio e dei muscoli caudali e correlativo aumento di timoniere (*pavonidae*).

2°. Ipertrofia dell'esofago e correlativo allungamento del corpo ed in generale anche dei tarsi (*gutturosae*).

3°. Raccorciamento del corpo e correlativo allungamento dei tarsi: becco in proporzione alquanto più breve e più forte che nel torraiuolo (*elatae*).

4°. Cambiamento di forma del capo e del becco, spesso accompagnati da formazione di caruncole e da modificazioni nella distribuzione delle penne (*fortirostres* e *brevirostres*).

Appartengono ai *fortirostres* i piccioni romani, i bagadesi e tutti i messaggeri, formando un gruppo naturale di razze, nelle quali il becco è

più lungo e più grosso che nel torraiuolo, e le favette nasali sono pronun-
ciatissime.

I varî sottogruppi dal becco breve, oltre a questo carattere hanno in comune la forma quadrata del capo, dovuta alla prominenza dei lobi frontali quale si può riscontrare nei barbi, nei cravattati, nei tombolieri e sebbene in modo meno marcato, anche nei cappuccini (*cucullatae*); le palpebre sono quasi sempre pigmentate in rosso e qualche volta costituiscono vere caruncole abbondanti: i tarsi sono generalmente brevi e le dita sono più corte che nel torraiuolo.

Il sottogruppo *indicae*, comprende il *barbo*, detto anche colombo *indiano*; esso è strettamente affine ai cravattati (*collares*) ai quali si connette per mezzo del *damasceno*, razza distinta che si può considerare come capostipite dei due sottogruppi, sebbene nella mia classificazione vada riunita agli *indicae*, le varietà meno differenziate dei quali hanno strettissimi rapporti con molte razze di capitombolanti (*volutantes*). Quest'ultimo gruppo non è perfettamente omogeneo, e nella classificazione dei piccioni si può dire che esso esercita il medesimo ufficio che gli zoologi hanno addossato ai vermi nella classificazione degli animali. Il colombofilo può trincerarsi sul carattere fisio-patologico della speciale maniera di volare facendo capriole in aria: ma a prescindere che la grande maggioranza delle razze, nella successiva selezione di forma e di mantello, ha perduto tale caratteristica, è assai dubbia la posizione nel sottogruppo del *tremolante di Mookée* e dei volteggiatori di *Sheras*, di *Goolee*, di *Lahore*, alquanto diversi da tutti gli altri, anche per le caratteristiche morfologiche.

Problemi da risolvere. — Chi volesse far rientrare le 200 e più razze conosciute nel quadro generale che ho esposto, si troverebbe certo imbarazzato: dove collocare per esempio il *mondain de Caux*? È questa una razza ben distinta e fissata, proveniente dall'incrocio di un piccione *mondain* con un gozzuto e con un piccione di fantasia, razza che dimostra in modo appariscente la sua triplice origine. In via provvisoria si può risolvere la questione collocando gl'incroci nel gruppo i cui caratteri sono predominanti (il *mondain de Caux* rientrerà così nelle *mansuefactae*). Ma lo studio di essi può dare risultati importanti sotto un aspetto più generale. Prima di tutto è veramente provato che tutti i piccioni domestici discendano dalla *Columba livia*? A questo quesito risponderò in una prossima Nota, ma debbo dire ora che la risposta affermativa che dal Darwin in poi hanno dato gli zoologi, è basata principalmente sul fatto che l'incrocio delle razze più disparate di piccioni domestici, riconduce alla *C. livia*. Questa conclusione, azzardata anzichè no, deriva da pochi e sparsi esempi: ora a me sembra opportuno sperimentare su larga scala, per vedere se sia vero che dalla fusione di tutte le variazioni più importanti che si riscontrano nei piccioni domestici, risorga per reversione la *C. livia* o non piuttosto un tipo di piccione diverso.

A tale scopo ho predisposto i seguenti accoppiamenti:

pavoncello di Scozia (*pavonidae*) × cappuccino inglese (*cucullatae*),
tomboliere a faccia corta (*volutantes*) × satinetta negra (*collares*),
bagadese cigno *fortirostres*) × maltese (*elatae*),
gozzuto inglese (*gulturosae*) × romano (*fortirostres*).

I prodotti saranno accoppiati due a due in modo da ottenere soggetti di quattro provenienze; procedendo nello stesso sistema per un'altra generazione, si otterranno soggetti che avranno ciascuno in parti eguali i caratteri di otto razze, fra le più disparate degli eteromorfi. Ho preferito prendere due rappresentanti dei fortirostri e sopprimere quello degli indiani, giacchè le grandi caruncole oculari si trovano anche nel bagadese, al quale non potevo rinunciare per la forma speciale del becco, mentre il romano porta seco l'enorme corporatura. A questa prima serie ne farò seguire un'altra di incroci fra gli omeomorfi, per studiare il comportamento del colore e della voce.

Da tali prodotti verrà la soluzione del quesito posto.

Zoologia. — *Il ciclo evolutivo della Filaria Grassii, mihi, 1907.* Nota di G. NOÈ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Zoologia. — *Studi sulla fillossera della vite. Differenza tra la Fillossera gallicola e la Fillossera radicecola.* Nota di A. FOÀ e di R. GRANDORI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Zoologia. — *Di un nuovo Infusorio oligotrico (Turbilina instabilis n. gn., n. sp.) e suo significato per la filogenia dei Peritrichi.* Nota di PAOLO ENRIQUES, presentata dal Socio C. EMERY.

Studiando la fauna protistologica delle acque bolognesi, ho incontrato un Infusorio ciliato, che a prima vista aveva una certa somiglianza coi Vorticellidi; ma, esaminate le Lemne che si trovavano nei bacini, ed i piccoli Crostacei e Ditiscidi, sui quali trovai soltanto alcune specie di *Vorticella* ed *Opercularia*, risultò subito trattarsi di una forma veramente libera; mi posi perciò a studiarla, supponendo che si trattasse di qualche nuova specie. Tosto apparvero da questo studio manifesti molti caratteri propri degli Oligotrichi, anzichè dei Peritrichi, pur confermandosi l'esistenza di certe somiglianze con questi ultimi. Riserbandomi di fare in ultimo considerazioni sulle affinità di questo Infusorio, ne dò intanto la descrizione.

Turbilina instabilis n. gn., n. sp.

La forma generale del corpo corrisponde molto bene a quella di una trotola di legno; se si osservano gocce del liquido dove questi Infusori si tro-

vano, essi si vedono correre con grande rapidità, attraversando in linea retta il campo del microscopio, riflettendosi agli estremi della goccia, e fermandosi di quando in quando un momento per compiere qualche giro di rotazione sull'asse longitudinale. Ma sfugge con questa osservazione la principale caratteristica di questi Infusori, la quale si coglie invece se essi si osservano in un vasetto dove se ne trovino abbondanti insieme con delle Lemne, e senza agitare il liquido. Allora ai gambi delle Lemne si vedono attaccati molti di questi Infusori, colla loro parte terminale, sì che essi si potrebbero scambiare per Vorticellidi; ma oltrechè non si osservano le caratteristiche contrazioni del peristomio, e che questi individui ruotano quasi continuamente su se stessi, basta toccare appena il liquido o le Lemne per vederli senz'altro fuggire tutti; essi dunque aderiscono colla parte inferiore appuntata del corpo agli oggetti che si trovano nell'acqua, ciò che non impedisce loro di ruotare vorticosamente; spesso si osserva che il loro estremo appuntato non tocca proprio la Lemna, ma ne è separato da un corto gambo mucoso; non credo che si tratti di una secrezione propria dell'Infusorio, non avendo potuto constatare questo fatto quando esso aderisce ad un vetro pulito; probabilmente ciò che si trova intorno alla Lemna, p. es. sostanze mucillaginose dovute a sviluppo di Protisti, ecc., fornisce il materiale a questa temporanea connessione.

Nello studio anatomico di questa specie notiamo in primo luogo l'aspetto della parete esterna. Essa è solcata da linee in rilievo (molto difficilmente visibili), che partendo dall'estremo inferiore, si dirigono a spira verso l'alto. La direzione della spira è contraria a quella delle lancette dell'orologio, vedendo l'animale dall'alto. In basso, l'estremo appuntito presenta una serie di punte inserite su un cerchietto terminale. La parte superiore è naturalmente assai più complicata. In primo luogo osserviamo le ciglia dall'alto (fig. 2). Si scorge chiaramente che esse sono impiantate a spirale, e che la direzione della spira è sinistrorsa come negli Oligotrichi. Le ciglia più interne, in rapporto coll'insenatura buccale, sono attaccate ad una membranella comune, poi le altre sorgono separatamente dal corpo della *Turbilina*. La struttura di queste ciglia si studia bene se si fissano gli Infusori in una goccia di sublimato saturo acquoso, con un poco di acido acetico, a freddo, mescolando lentamente. Allora le ciglia stesse si risolvono in filamenti più sottili. Se invece si fissano con sublimato in un tubetto, rapidamente, facendo poi tutte le operazioni per avere preparati colorati, le ciglia rimangono unite, senza scomporsi. In un modo anche più semplice si può osservare la scomposizione in finissime ciglia, sul vivo, o per meglio dire sul morente. Un individuo posto in goccia pendente in una di quelle camerette umide che ho descritto nella prima parte delle mie ricerche sulla coniugazione degli Infusori ⁽¹⁾, si riduce

(1) Enriques P., *La coniugazione e il differenziamento sessuale negli Infusori*, Arch. f. Protistenkunde, Vol. 9, pp. 195-296, 1907.

quasi a secco, aspirando delicatamente il liquido intorno a lui con una pipetta. In queste condizioni esso si ferma, e si può osservare comodamente al microscopio coll'obbiettivo ad immersione. La corona ciliare rallenta sempre più i suoi movimenti, e finalmente tutte le ciglia si fermano; pochi istanti dopo accade una trasformazione repentina della loro struttura; di semplici che erano, esse si riducono a fasci di fini filamenti; naturalmente in queste condizioni non si può più riconoscere quali di questi filamenti appartengono ad uno e quali ad un altro ciglio (¹), tutti formando una gran massa fluente, finissimi e irradianti dalla spira d'inserzione. Contemporaneamente a questa modificazione avvengono fenomeni di alterazione nel corpo dell'Infusorio, che presto si dissolve completamente. Ho descritto questo curioso spettacolo della istantanea riduzione delle ciglia, per il significato che esso ha rispetto al collegamento delle ciglia elementari nei fasci; esso appare come un collegamento labile, dipendente dalla vitalità dell'organo. Non è perciò difficile spiegare la differenza di risultato con i diversi metodi di fissazione: mentre infatti con una goccia di sublimato freddo ed una di liquido, versate insieme sullo stesso vetrino, si ottiene una mescolanza relativamente lenta nella quale gli Infusori per qualche momento possono ancora muoversi e correre, coll'altro metodo, mescolando in un tubetto i liquidi, si ha evidentemente una morte molto più istantanea; quindi la possibilità di coagulare le sostanze proteiche per azione del sublimato, prima che le ciglia siano morte per leggero avvelenamento; a conferma di questa interpretazione sta il fatto che la risoluzione in ciglia elementari si ottiene soltanto quando lenta è la mescolanza che si fa tra le due gocce, di sublimato e di liquido cogli Infusori.

La corona ciliare non è affatto doppia, come si descrive per i Vorticellidi; si trovano però alternati colle ciglia ed un poco nell'esterno, alcuni promontori (figg. 7, 8) che dipendono probabilmente dalle strie longitudinali spirali di cui abbiamo parlato; ma questi non possono punto scambiarsi con ciglia, possedendo nel loro interno la stessa struttura del citoplasma, in cui domina l'aspetto granulare.

Ciascun ciglio ha una elegante curvatura in fuori, che si conserva bene in molti preparati (fig. 1).

L'insenatura buccale possiede, come abbiamo accennato, alcune ciglia, che si attaccano alla sua parete mediante una membranella comune. Oltre ad esse, che fan parte della corona ciliare, non esistono altre formazioni vibranti, nè ciglia, nè membrane ondulanti.

Infatti le punte che si trovano nella parte inferiore dell'Infusorio non sono affatto da considerarsi come ciglia; non solo esse non hanno alcun mo-

(¹) Secondo una nomenclatura morfologica, si dovrebbero chiamare « membranelle », essendo ciascun ciglio prodotto dalla riunione di ciglia elementari; ma siccome di vere membrane non hanno la forma, perciò conservo il nome di ciglia; tutt'al più si potrebbero distinguere come « ciglia composte ».

vimento, ma presentano alcune nette diversità dalle ciglia, se osservate in particolari condizioni; quando l'Infusorio sta morendo in una goccia di liquido quasi disseccata, le ciglia, come abbiamo detto, si risolvono in fasci di filamenti finissimi; invece queste punte spariscono per arrotondamento graduale della parte inferiore; un comportamento di tal genere non lo ho mai osservato in alcuna formazione ciliare, nonostante che più volte abbia fatto osservazioni su Infusori morenti, appartenenti ai tipi più diversi; esso si ha invece spesso per prominenze o irregolarità di forma, che tendono a scomparire coll'avvicinarsi della morte.

Dall'insenatura buccale si entra in una faringe che si restringe gradualmente perdendosi poi nell'endoplasma. Questa disposizione assomiglia dunque a quanto si osserva in parecchi altri Infusori.

Gli organi interni sono in parte molto simili a quelli dei Vorticellidi.

Il macronucleo, allungato, disposto a semicerchio in un piano orizzontale, ha anche per la struttura caratteri simili a quello dei Vorticellidi; esso possiede infatti, entro una sostanza fondamentale granuli piccoli o grossetti diversamente colorabili. Qualche volta il macronucleo possiede uno strozzamento, o due, ove si nota una specie di anello rosa; gli individui che posseggono questo carattere sono nei primi stadi della divisione.

Il micronucleo si distingue nei Vorticellidi da quello degli altri Infusori, per i suoi caratteri di colorabilità; esso è infatti pochissimo colorabile coi colori della cromatina, mentre invece prende anche un poco i colori plasmatici. Nel nostro caso si verifica precisamente la stessa cosa, come si osserva sia nei preparati *in toto* col verde di metile e carminio boracico (¹), nei quali il micronucleo in riposo è sempre rosa pallido, sia nelle sezioni colorate coll'ematosilina ferrica, nelle quali, mentre il macronucleo contiene corpi fortemente cromatici, il micronucleo rimane giallo sporco, col colore dell'allume ferrico.

I vacuoli alimentari sono anche molto grandi, come mostrano le figure, e si trovano in varie parti del corpo.

Un vacuolo contrattile si trova verso la parte inferiore del corpo, ed è in connessione con altri spazi vicini, nei quali in cattive condizioni si può raccogliere una notevole quantità di liquido.

Infine, nella parte inferiore esiste una piccola zona ialina, sulla quale si inseriscono le punte.

Scissione. — Il processo di scissione presenta il massimo interesse, perchè mette in evidenza le diverse affinità della specie: quanto alla disposizione della linea di divisione, essa è situata come nelle *Halteridae*, cioè obliqua; si comincia a formare una zona di ciglia in un punto vicino alla

(¹) Il carmino boracico, non seguito da trattamento con acido, si comporta in questa doppia colorazione come colore plasmatico.

parte inferiore del corpo; anzi è curioso che un grandissimo numero di individui presenta questa zona, anche quando nella cultura sono pochi quelli in stadî più avanzati, e la moltiplicazione non è molto attiva; questa zona poi cresce, fino a produrre un individuo completo. Nel macronucleo avvengono mutamenti caratteristici. Esso presenta dapprima una struttura, come abbiamo detto, che ricorda assai quella dei Vorticellidi, ed è costituito di un pezzo arcuato non segmentato; ma appena si forma la zona di ciglia laterale, si presentano due strozzamenti in esso, i quali, colla mia colorazione, appaiono di un bel rosa unito; nell'*Halteria grandinella* accade qualche cosa di simile, però si osserva un solo strozzamento. Dapprima essi sono molto vicini alle parti estreme del macronucleo, poi si avvicinano sempre più tra loro, come nei casi delle figg. 3-5, dove già il micronucleo è notevolmente modificato per un grande accrescimento (figg. 3 e 6), conservando tuttora una resistenza forte alla colorazione. Dopo ciò, si passa a modificazioni che ricordano perfettamente quelle cui va incontro il macronucleo di *Opercularia coarctata* e di altri Vorticellidi. Il macronucleo si ripiega (fig. 7) e si addensa in una massa molto compatta con fini granulazioni (fig. 8); solo dopo questo stadio comincia lo stiramento, ed allora ricompare più evidente la sostanza rosea, in forma di corpi allungati che si dividono. Così si arriva alla formazione di due macronuclei (fig. 9). Questi ulteriori ed ultimi stadî non hanno uno speciale interesse, perchè sono proprî più o meno di tutti i Ciliati; non così quello stadio di ripiegamento e raccoglimento che manca negli Ipotrichi, ed è assai diverso nello *Stentor*, pure fornito di lungo nucleoleo. Abbiamo dunque qui un carattere proprio esclusivamente dei Peritrichi destrorsi, forse anzi in modo speciale dei Vorticellidi, e che ritroviamo nella nostra specie fino ai minuti dettagli. Ugualmente, rispetto al micronucleo, si nota la persistente acromaticità che è pure propria dei Vorticellidi; esso diviene cromatico soltanto negli stadî della divisione attiva, e resta tale per poco tempo dopo che essa è compiuta.

Gli individui che nascono da questo processo di divisione obliqua sono assai più piccoli dei normali (fig. 10) e caratteristico è il loro macronucleo, grande rispetto al citoplasma, ed a granulazioni rosa minutissime, a struttura compatta; ciò si osserva anche nei Vorticellidi.

Posizione sistematica di Turbilina e classificazione degli Spirotrichi.

— Sorge ora la questione della posizione sistematica di *Turbilina*, e delle sue affinità. Quanto alla prima, la divisione obliqua e la presenza di una zona ciliare adorale, senza altre ciglia, sono caratteri sufficienti per riferire la nostra specie agli Oligotrichi; vi sono infatti tra essi alcune forme che posseggono quasi soltanto la zona ciliare adorale oppure veramente solo essa (*Strobilidium* Schewiakoff). Anche la famiglia risulta assai ben determinata, dai caratteri negativi, mancanza di involucri simili a quelli dei Tintin-

nidi (¹), o di altri caratteri che possano avvicinarli ad altri gruppi più o meno complessi, mentre d'altro lato colla famiglia delle *Halteridae* vi sono indiscutibili affinità; abbiamo messo in rilievo durante la descrizione del processo di scissione, come il macronucleo appaia, ad un certo stadio, strozzato in due punti, nello stesso modo che in *Halteria grandinella* appare strozzato in uno. Anche la forma generale del corpo ricorda bene quella di *Strombidium*.

Il nostro genere è affine a questo, ma distinto per le punte inferiori, per le linee a spira sulla superficie del corpo, e per il macronucleo allungato, simile a quello dei Vorticellidi.

Abbiamo dunque indiscutibili affinità con questi, perchè la struttura ed il processo di divisione nel macronucleo, tranne qualche cosa in più che compare in *Turbilina* (gli strozzamenti delle *Halteridae*) hanno una somiglianza grandissima con quanto appunto nei Vorticellidi si osserva. Il significato di questa somiglianza non possiamo intenderlo, se non esaminiamo la questione della filogenesi dei Peritrichi, in forma un poco più generale, prendendo in considerazione varie specie che mostano affinità complesse, e ricercando il significato dei dati diversi.

Licnophora era, secondo il Bütschli (²), il punto di partenza per i Peritrichi, tanto destrorsi che sinistrorsi; essa deriverebbe da un Ipotrico, nel quale la ciliatura si sarebbe condensata in avanti — a formare la zona adorale — e indietro — a formare la corona ciliare posteriore.

Questa ipotesi non ha grandi punti d'appoggio, come si vede, essendo basata più sulla fantasia che su affinità morfologiche con specie determinate. Il Delage (³) l'ha messa in dubbio; ma più il Wallengren (⁴) l'ha dimostrata non corrispondente ai fatti, perchè secondo l'ipotesi del Bütschli, la divisione dovrebbe essere trasversa, ed invece è longitudinale, come nei Peritrichi destrorsi; di più il Wallengren stesso ha dimostrato con ricerche embriologiche, che l'avvolgimento sinistorso di *Licnophora* non è primitivo, essendo preceduto nell'ontogenesi da un avvolgimento destrorso. Questa specie adunque sembra derivare dai Peritrichi destrorsi, non esserne l'origine.

Se si aggiunge che le somiglianze tra il disco adesivo di *Licnophora* e quello delle *Urceolaridae* sono molto considerevoli, mi sembra che senz'altro si debba avvicinare a questa famiglia il genere *Licnophora*. La filogenesi dei Peritrichi così è rimasta problema aperto. È da notare che *Licnophora*

(¹) Per i Tintinnidi si può consultare: Brandt K., *Die Tintinnen*, Bibliot. Zool. Vol., 20, pp. 45-71, 1896.

(²) Bütschli O., *Protozoa* Bronn's Tierreich., II vol., 1887-89. Ved. specialmente a pag. 1757.

(³) Delage Y. e Hérouard, *Traité de zoologie concrète*, vol. I, 1896, a pp. 485-6, nota.

(⁴) Wallengren H., *Studier öfver Ciliata Infusorier*, I. Släktet *Licnophora* Claparede, 1894.

differisce dai Vorticellidi per la coniugazione, che è in essa parziale; è perciò presumibile che almeno nella maggior parte delle *Urceolaridae* essa debba essere pure parziale.

Conotrichi. — Il Wallengren ⁽³⁾, che ha studiato molto i generi *Spirochona* ed affini, crede che 'si debba per essi formare un gruppo speciale, col nome di *Conotrichi* (*Spirochona*, *Heliochona*, *Kentrochona*, *Chilodoechona*). A parer mio, più che la forma alquanto strana della zona adorale, caratteri particolari importanti di questo gruppo sono la divisione per gemmazione, che non trova raffronti nei gruppi vicini, e la struttura del macronucleo, il quale possiede, nella divisione, una zona centrale anulare cromatica; secondo alcuni (Rompel ⁽²⁾, Balbiani ⁽¹⁾) esisterebbero dei centrosomi; la questione è dibattuta, io non ho elementi di osservazione diretta, quindi non posso pronunziarmi decisamente, ma l'impressione che ricevo dalle descrizioni è che si tratti niente più che dei soliti micronuclei, i quali spesso si trovano, all'atto della divisione, ai poli opposti del macronucleo che si scinde. Di cariocinesi del macronucleo non si tratta affatto; c'è soltanto la separazione di sostanza diversamente cromatica all'atto della divisione, ma ciò non basta a costituire una mitosi.

Boveria (Stevens ⁽⁴⁾). Questo infusorio, destrorso, con zona adorale anteriore e fini ciglia su tutto il corpo, considerato come Eterotrico dall'autrice, e giustamente a mio avviso, è forse da porsi in una apposita famiglia di Politrichi. Il suo macronucleo rassomiglia enormemente nella divisione a quello dei Conotrichi; l'aspetto così caratteristico coll'anello più cromatico nel mezzo e con micronuclei ai poli, costringe a ravvicinare molto *Boveria* ed i Conotrichi, nonostante che il verso della zona sia diverso. Ma già abbiamo visto che *Licnophora*, sinistrorsa, deve invece essere ravvicinata ai destrorsi.

Hemispeira (Fabre-Demergue ⁽⁵⁾) possiede una zona destrorsa, con alta membrana ondulante; 4-5 anelli ciliati nel corpo, cirri contrattili verso il polo inferiore, macronucleo di più segmenti, situato inferiormente. Questa

(1) Wallengren H., *Studier öfver Ciliata Infusorier*, II. *Släktet Helichona* Plate, *Chilodoechona* n. gn. *Hemispeira* Fabre-Domergue. Acta Reg. Soc. Physio-gr. Lund, Vol. VII, 77 pagg. 1895.

(2) Rompel J., *Kentrochona nebaliae*, n. gn., n. sp., ein neuer Infusor aus der Familie der Spirochoninen, zugleich ein Beitrag zur Lehre von der Kernteilung und dem Centrosoma. Zeitschr. wiss. Zool., Vol. 58, pp. 618-635, 1894.

(3) Balbiani E. G., *Sur la structure et la division du noyau chez le Spirochona gemmipara* Ann. d. microgr., Vol. 7, pag. 289, 1895.

(4) Stevens N. M., *Studies on Ciliate Infusoria*. Proc. of the Cal. Acad. of Sci., Ser. 3, Zool., Vol. 3, pag. 1, 1901; *Further Studies on the Ciliate Infusoria, Licnophora and Boveria*. Arch. Protistenkunde. Vol. 3, pp. 1-43, 1903.

(5) Fabre-Domergue, *Recherche sur les Infusoires ciliés. Thèse de doctorat*. Paris, 1888.

forma di macronucleo che ricorda quella di alcuni Politrici, insieme colla presenza di anelli ciliati numerosi, e dei cirri inferiori fanno escludere che si tratti di un Peritrico, e piuttosto si deve porre questa forma tra i Politrici, nonostante la disposizione destrorsa della zona. Le affinità imbrogliate di questa specie (anche con *Cyclidium*, secondo Fabre), restano invece molto chiare quando si trascuri il verso della spira: non rimane allora indizio di affinità coi Peritrici destrorsi maggiore che per gli Eterotrici in generale.

Halteridae. — Già ho mostrato i rapporti di questa famiglia con *Turbilina*; riassumendo, *Strombidium* la ricorda specialmente per la forma, *Strobilidium* per la presenza di ciglia adoral sole, *Halteria* per il macronucleo strozzato al principio della divisione.

Provandoci a tracciare le linee della filogenesi e a raccogliere ordinatamente in gruppi questo così vario materiale Protistologico, certamente ci troviamo in mezzo ad un imbroglio inestricabile, se riteniamo necessario di dare grande valore sistematico alla direzione della zona adorale. Dovremmo avvicinare *Licnophora*, i Conitrici, gli Infusori in genere, compresa la *Turbilina*, e porre da sè i Peritrici, *Boveria*, *Hemispeira*; resulterebbero unite forme coi più diversi caratteri, lontane quelle che si assomigliano. Probabilmente però la direzione della zona non deve avere un tale valore. L'idea che da una disposizione destrorsa ad una sinistrorsa o viceversa si debba passare per trasformazioni graduali, come è stato spesso immaginato per molti di questi Infusori, non è giusta: può accadere questo, e sembra veramente che sia accaduto riguardo a *Licnophora*. Ma quando due forme affini differiscono per il verso, è probabile che la trasformazione rispetto ad esso sia dovuta ad un salto brusco, anzichè ad un accumul di piccole modificazioni. Nei Gasteropodi capita di frequente di trovare specie affini con conchiglie rispettivamente destrorse e sinistrorse, od anche soltanto individui che nascono con direzione della spira opposta a quella normale della loro specie; perfino nell'uomo talora per anomalia tutti gli organi toraco-addominali sono simmetrici rispetto alla condizione normale. Abbiamo dunque il diritto di prescindere un poco dal verso, senza tema di allontanarci per questo troppo dal vero. E se ciò facciamo, ecco che tutte le varie forme che abbiamo citato, si possono ordinare secondo le loro affinità, senza nessun intreccio che confonda le cose. Ciò dimostra la giustezza dell'affermazione che il verso non merita quell'alto valore sistematico che gli è stato attribuito finora negli Infusori. *Hemispeira*, non ha nulla a che fare coi Peritrici, e rimane tra gli Eterotrici politrici, con qualche affinità per Infusori più semplici. *Boveria* segna il passaggio tra i Politrici e i Conotrici. *Licnophora* colle *Urceolaridae* forma un gruppo assai distinto dai Vorticellidi; e questi si mostrano connessi cogli Oligotrici per mezzo di *Turbilina*. La specie da noi scoperta mostra dunque la via che la filogenesi ha percorso per giungere ai Peritrici

a divisione longitudinale, e, naturalmente, non riesce ora difficile di comprendere come questa forma di divisione derivi da quella obliqua di *Turbilina* e degli Oligotrichi. L'asse di divisione che ha incominciato a spostarsi per arrivare dalla divisione trasversa alla obliqua, ha proseguito ancora a spostarsi nello stesso senso.

Immaginiamo con ciò un processo molto semplice, la prosecuzione di uno che in seno agli Eterotrichi possiamo seguire assai bene attraverso alle diverse forme, immaginiamo una cosa ben più verosimile e semplice di quanto era stato pensato dal Bütschli, onde dimostrare che la divisione dei Vorticellidi è morfologicamente trasversa. Essa è dunque e rimane una divisione longitudinale, anche considerata collo « sguardo morfologico ».

Ora ci rimane a mettere in evidenza come i gruppi che son venuti formati in base ai caratteri di affinità, posseggano veramente caratteri importanti, distintivi dagli altri e tra di loro.

Agli Eterotrichi si deve solo togliere il concetto del verso, onde poter comprendere *Hemispeira* e *Boveria* tra i Politrichi. Agli Oligotrichi in particolare, nulla si toglie od aggiunge come caratteri del gruppo, giacchè quelli per i quali *Turbilina* richiama i Vorticellidi, non sono in contraddizione con quanto si attribuisce agli Oligotrichi stessi in linea generale.

Conotrichi: macronucleo con anello centrale nella divisione, micronuclei multipli, gemmazione.

Licnophora, *Urceolaridae*, *Vorticellidae*: divisione longitudinale; ciglia in zona adorale, e spesso con corona ciliare posteriore (Petrichi emend.).

Licnophora, *Urceolaridae*. Coniugazione isogamica parziale (probabilmente in tutto questo gruppo); disco adesivo caratteristico; macronucleo spezzato o segmentato. Questo gruppo possiamo chiamarlo dei « *Discophora* » (*Licnophora* sinistrorsa, *Urceolaridae* destrorse).

Vorticellidae. Coniugazione anisogamica totale — Corona ciliare non permanente — Peristomio contrattile — Macronucleo allungato (probabilmente in tutte le forme) con quei particolari addensamenti, nella divisione, che abbiamo descritto per *Opercularia* e che si ritrovano in *Turbilina*. Dalla contrazione del peristomio formiamo il nome di « *Claudentia* ».

Il sottordine degli Spirotricha viene dunque diviso come segue:

1^a sezione. Eterotricha — distinti in due tribù: Politricha ed Oligotricha.

2^a sezione. Chonotricha (connessioni: *Boveria*, Politrico destrorso).

3^a sezione. Peritricha. 1^a tribù. *Discophora*, comprendenti le famiglie *Licnophoridae* e *Urceolaridae*. 2^a tribù. *Claudentia* (*Vorticellidae*). (Connessioni: *Turbilina*, Oligotrico sinistrorso).

4^a sezione. Hypotricha.

Col presente studio abbiamo dunque in primo luogo descritto un nuovo Oligotrico, *Turbilina instabilis*, n. gn., n. sp. (fam. delle *Halteridae*) caratterizzato dalla presenza delle sole ciglia della zona adorale, sinistrorsa, dai suoi nuclei (specialmente il macronucleo somigliante a quello dei Vorticellidi), dalla presenza di punte terminali in basso e di linee spirali sulla superficie del corpo.

Poi, guidati da questa affinità e da quella del Politrico *Boveria* con i Conotrichi (gruppo instaurato dal Wallengren per *Spirochona* e generi affini), abbiamo sistemato la classificazione degli antichi Peritrichi in tal modo che nessun intreccio inestricabile esiste più per le affinità dei varî gruppi e delle specie ad essi connesse, che i gruppi e sottogruppi rimangono definiti da caratteri importanti che loro sono proprî, e che restano distinte quelle forme — Conotrichi e Peritrichi in senso stretto — le quali presentano affinità con gruppi diversi, rispettivamente per mezzo di *Boveria* e di *Turbilina*.

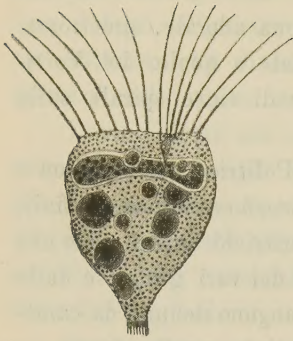


FIG. 1.

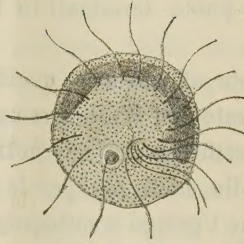


FIG. 2.

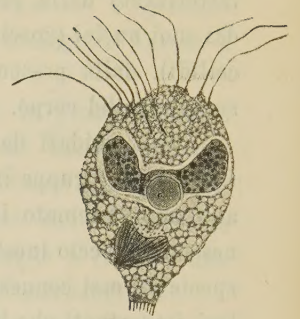


FIG. 3.

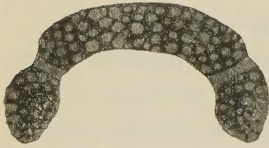


FIG. 4.

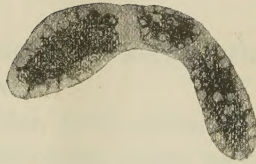


FIG. 5.



FIG. 6.

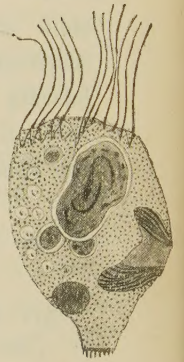


FIG. 7.

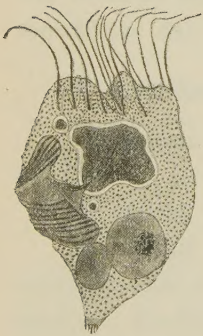


FIG. 8.

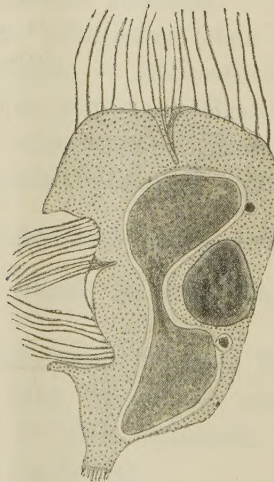


FIG. 9.

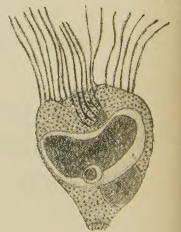


FIG. 10.

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE.

- FIG. 1. — *Turbilina instabilis*. Individuo di media grandezza, di profilo. Il micronucleo si trova verso il mezzo del macronucleo; gli altri corpi simili (ma con qualche granulo scuro) sono vacuoli alimentari. 650 d.
- FIG. 2. — Individuo veduto dal di sopra. Micron. vicino al macron. 650. d.
- FIG. 3. — Principio della divisione. 650 d.
- FIG. 4. — Macronucleo di un individuo in stadio un poco più precoce di quello della figura precedente. Mentre di solito in queste figure la colorazione rosa (cermino boracico) è rappresentata in scuro, e la verde in chiaro (cerde metile), in questa e nella seguente è seguito il procedimento inverso, essendo il preparato non molto colorato col carmino, e non essendovi poi da fare il citoplasma che conviene disegnare in scuro e che è sempre tinto in rosso. 1300 d.
- FIG. 5. — Macronucleo vicino a ripiegarsi 1300 d.
- FIG. 6. — Micronucleo dello stesso individuo. 1300 d.
- FIG. 7. — Macronucleo ripiegato, entro l'individuo in divisione. Micronucleo in alto, comincia a divenire più colorabile. 1000 d.
- FIG. 8. — Divisione più avanzata; macronucleo addensato, quasi privo di sostanza rosa; due micronuclei, ancora scuri. 650 d.
- FIG. 9. — Ultimo stadio della divisione del macronucleo. 650 d.
- FIG. 10. — Giovane individuo. 650 d.
-

Avvertenze generali. — I vacuoli alimentari si riconoscono per i corpi scuri che contengono. Il vacuolo contrattile è bigio regolarmente; in alcuni individui non era visibile, almeno nella posizione in cui si è fatta la figura. Il citoplasma, di aspetto generalmente granuloso, talora si mostra in prevalenza vacuolare. Gli spazi chiari perinucleari sono anche nel vero chiari e di aspetto perfettamente omogeneo.

E. M.
